Aus dem Pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Würzburg.
(Vorstand: Professor Dr. F. v. Bruchhausen.)

Beiträge zur Erkennung von Vergiftungen durch Sadebaum, Thallium und Zinkphosphid.

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Bayerischen Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 31. Januar 1938 von

Wendelin Trabandt
aus Güldendorf/Frankfurt/Oder.

1938

Buchdruckerei Richard Mayr, Würzburg.

Berichterstatter: Professor Dr. F. v. Bruchhausen
Professor Dr. F. G. Fischer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549822_0129

Beiträge zur Erkennung von Vergiftungen durch Sadebaum, Thallium und Zinkphospid.

Gifte und Vergiftungen spielen schon im Altertum eine große Rolle. Die Strenge der Aburteilung bei entdeckten Giftmordfällen damals wie heute vermag diesem verbrecherischen Unwesen keinen wirksamen Einhalt zu gebieten. Zahl und Bedeutung der Vergiftungen nehmen fortwährend zu.

Die Aufgabe der gerichtlichen oder forensischen Chemie ist es, im Dienste der Rechtsprechung bei begangenen, versuchten oder vermuteten Verbrechen, z. B. Mord oder Selbstmord, den Nachweis der An- oder Abwesenheit von Giften zu führen. An der Verfeinerung bestehender und der Auffindung neuer Methoden zur Erkennung der Gifte, die in immer wieder neuen Arten und Formen gebracht werden, wird seitens der forensischen Chemie unermüdlich gearbeitet.

Die vorliegende Arbeit soll nun in diesem Rahmen Beiträge zur Erkenntnis von Vergiftungen durch Sadebaum und die Schädlingsbekämpfungsmittel Thallium und Zinkphosphid liefern. Beim Sadebaum handelt es sich um eine in ihrer Frucht abtreibenden Wirkung seit 2000 Jahren oder noch länger bekannten Droge, deren einwandfreier Nachweis immer wieder auf Schwierigkeiten stößt. Das Thallium ist nach Kriegsende modern geworden, während das Zinkphosphid erst in den letzten 10 Jahren zur Schädlingsbekämpfung angewendet wird. Die beiden letztgenannten Mittel sind in ihren Zubereitungen im freien Handel und daher dem Publikum zugänglich. Die Anwendung zu kriminellen Zwecken ist damit leicht gegeben. Sadebaumspitzen oder ihre Zubereitungen dürfen zwar nur auf ärztliche Verordnung von Apotheken abgegeben werden. Aber „Eingeweihte“ kennen die Fundstellen der teilweise versteckt angebauten strauchartigen Konifere und geben ihr „Wissen darum“ nach Bedarf weiter.

Sadebaum.

Juniperus sabina L., aus der Familie der Koniferen, ist ein in den Gebirgen Zentral- und Südeuropas wild wachsender, bei uns oft kultivierter, manchmal baumartiger Strauch.

Die Benutzung der Sadebaumspitzen, früher offizinell als *Ramuli* oder *Summitates sabinae*, als Abtreibungsmittel, reicht viele Jahrhunderte weit zurück. Schon aus dem ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung ist ein Ausspruch des berühmten Galen[1]) bekannt: Sabina foetum viventem interficit et mortuum educit. Ein weiterer geschichtlicher Hinweis stammt aus Frankreich[1])[2]). Im Jahre 1497 wird der hochschwangeren Gattin des getöteten rebellischen Grafen Jean V. von Armagnak auf Befehl König Ludwigs XI. von einem Apotheker zwangsweise ein giftiger Trank verabreicht, der die Abtreibung bewirken sollte und es auch tat. Nach 2 Tagen starb die Gräfin. Der ganzen Beschreibung nach nimmt Lewin an, daß es sich bei dem Gifttrank nur um eine Sevenbaum-Sadebaumabkochung gehandelt haben kann.

In der Literatur hat Lewin[3]) nur 12 Abtreibungsfälle mittels Sadebaum gefunden, von denen 9 einen tödlichen Ausgang hatten. Die hier vermerkten Angaben stellen sicher nur einen sehr kleinen Ausschnitt der wirklich vorgekommenen Abtreibungsversuche und Vergiftungen dar. Denn es können ja nur die zur Kenntnis der Gesundheitsbehörde, bezw. zur Anzeige gekommenen Fälle registriert werden. Und wie viele Fälle mögen als solche gar nicht erkannt worden sein! Die einschneidende Strenge des Gesetzes veranlaßt die betreffenden Kreise, größtes Stillschweigen zu bewahren. In ländlichen Bezirken ist die Kenntnis über die Abortivwirkung des Sadebaums wohl am meisten bekannt. Nicht umsonst heißt es in pharmokognostischen Büchern über *Juniperus sabina* „— des öfteren versteckt kultiviert in Bauerngärten".

Die Abortivwirkung des Öles, der Abkochung und des Pulvers der

1) Die Gifte in der Weltgeschichte, S. 282. (Lewin)
2) Histoire générale de Languedoc, Paris 1745, tom V, p. 46.
3) Gifte und Vergiftungen, S. 897.

Sadebaumspitzen beruht auf der Verursachung starker Kongestionen in allen Organen des Unterleibes und reichlicher Menstrualblutungen. Die gefährlichen toxischen Nebenerscheinungen, wie heftige Entzündungen des Magens und Darms, Nierenentzündungen (Hämaturie) gehen bei zu großen Dosen in Bewußtlosigkeit, Krämpfe und Koma über. Der Tod kann nach Tagen oder erst nach Wochen eintreten.

Ganz ähnliche Wirkungen und Symptome zeigen die Zweigspitzen der Thuja-Arten. Dies ist aus der nahen chemischen Verwandtschaft des ätherischen Öls beider Pflanzen erklärlich. Das Terpentinöl und die ätherischen Öle anderer Juniperus-, Abies- und Larix-Arten haben, in allerdings bedeutend größeren Mengen gegeben, ähnliche pharmakologische und toxische Wirkung.

Für den forensischen Chemiker fehlt in solchen Vergiftungsfällen ein exakter Nachweis, der ihn befähigt, für die Gerichtsverhandlung ein Corpus delikti vorzulegen. In einem Falle soll dies möglich sein. Falls, was leider selten ist, der Harn eines Vergifteten sichergestellt werden kann, ist ein chemischer Nachweis denkbar[4]), aber nur wenn Sadebaumöl zur Vergiftung verwandt wurde, und das ist praktisch kaum möglich. Das Sabinol, der wichtigste Bestandteil des Öles, paart sich im Organismus mit der Glukuronsäure und erscheint im Harn als Sabinolglukuronsäure, die ein gut charakterisiertes Strychninsalz liefert. Es kristallisiert mit zwei Molekülen Wasser und hat den Schmelzpunkt 196° bis 197°. Von einer Untersuchung eines echten forensischen Falles nach dieser Methode ist uns aber bisher noch nichts bekannt geworden.

Es stehen außerdem noch einige Farbreaktionen zur Verfügung, die aber keinerlei Anspruch auf Spezifität besitzen und daher bedeutungslos sind. Sadebaumabkochungen sollen nach einiger Zeit in der Wäsche rote Flecken hinterlassen, die mit Blut zu verwechseln sind[5]). Wir stellten diesbezügliche Versuche an, die Behauptungen trafen nicht zu. Auf der in ein Sadebaumdekokt eingetauchten Wäsche war nach längerer Zeit kaum eine Gelblichfärbung zu entdecken. Dekokte, mit Säuren behandelt, werden hellgelb, mit Alkalien rötlich[5]). Diese Reaktionen sind vollkommen bedeutungslos, da Dekokte sich häufig mit Säuren aufhellen und mit Alkalien dunkler werden dürften.

4) Juho Hämaläinen, Biochem. Ztschr. 41, S. 241.
5) C. 1910, I. S. 2141. Efisio Mameli und Domenico Ganassini.

Im übrigen muß sich der geübte Gerichtschemiker mit dem stark charakteristischen Geruch des Sadebaumöls bescheiden, wenn keine Drogenteile für eine mikroskopische Untersuchung gefunden werden können. Der Sektionsbefund, leichte bis starke Entzündung des Magens bis zur Perforation, Hyperämie der Unterleibsorgane und des Gehirns, wird für einen Entscheid zur Ergänzung herangezogen werden müssen[6]). Ein klares, eindeutiges Bild aber dürfte sich nicht ergeben.

Für den Fall, daß in einer forensischen Untersuchung Sadebaumöl gefunden werden sollte, wird sein Nachweis erleichtert durch seine hohe Verseifungszahl[7]) 120,3 und die hohe spezifische Drehung $\alpha D = +50$.

Im Wirklichkeitsfall ist für den Nachweis mit nur sehr kleinen Mengen, ja Spuren des Giftes zu rechnen, die meist noch dazu aus organischer Substanz isoliert werden müssen.

Uns interessierte es nun, ob durch Charakterisierung des Öls oder seiner Bestandteile neue Wege des Nachweises beschritten werden könnten. Eine andere Möglichkeit wäre in der Auffindung eines neuen Inhaltsstoffs und seiner analytischen Auswertung gegeben. Von vornherein eine Erschwerung versprach die Notwendigkeit, mit kleinsten Mengen rechnen zu müssen.

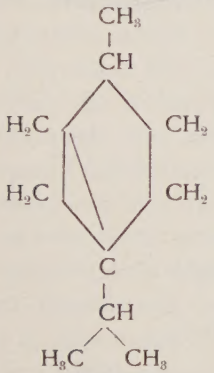
Zunächst sei kurz auf die Chemie des Sadebaumöls eingegangen, dessen wichtigster Bestandteil das Sabinol ist. Das Öl wird durch Wasserdampfdestillation der grünen oder der getrockneten Zweigspitzen gewonnen. Nach Emil Fromm[8]), der sich auf Wallach bezieht, läßt sich das Öl durch Fraktionierung in drei Hauptbestandteile zerlegen. Der erste Teil bis 195° enthält Terpene, der zweite Teil bis 235° enthält Ester und evtl. freies Sabinol, der dritte 235—310° Harze und Cadinen. Nach Gildemeister[9]) gehören zu den Terpenen als wichtigste 1. das Sabinen, $C_{10}H_{16}$, K.P. 162—165°, oxydierbar zu Sabinenglykol, Smp. 54° und Sabinensäure, Smp. 57° und 2. das α-Terpinen, K.P. 170—180°, ein Bestandteil aller Koniferenöle. Im

6) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, 1906, S.
7) A. Beythien und Athenstädt, C. 1909, I, S. 225.
8) B. 31, S. 2025—31 (1898).
9) Die ätherischen Oele, Bd. II, S. 275.
10) Die ätherischen Oele, Bd. II, S. 278.
11) C. 1912, II, S. 527.

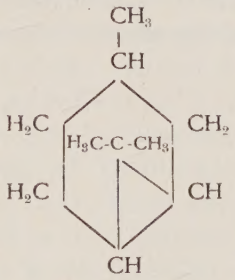
zweiten Teil geht Sabinolacetat bei sorgfältiger und oft wiederholter Fraktionierung zwischen 222° und 224° über. Teilweise ist das Sabinol auch frei im Öl mit dem Siedepunkt 210—213° enthalten.

Entgegen seinem Acetat mit αD = + 79° zeigt Sabinol nur die sehr geringe spezifische Drehung von αD = +6° [10]). Zu den verseifbaren Anteilen dieser Fraktion gehören noch die Ester der olefinischen Terpenalkohole, Citronellol und Geraniol. Innerhalb der einzelnen Fraktionen befinden sich nach Untersuchungen von Watson Agnew und Robin B. Croad [11]) das Sabinen zu 16%, Terpinen zu 5,3%, Sabinol zu 17% und im Rückstand das Harz zu 31%. Die prozentuale Zusammensetzung des Öles ist, nach der Verschiedenheit der Angaben der Autoren zu schließen, recht unterschiedlich gefunden worden.

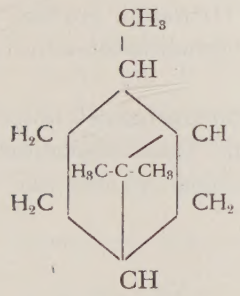
Das Sabinol ist ein gesättigter Alkohol der Thujangruppe, einer Untergruppe der bizyklischen Terpene. Je nach Anordnung der Ringe unterteilen sie sich in die Thujan-, Caran-, Pinan-, und Camphangruppe.



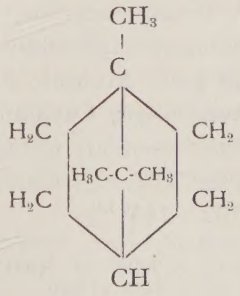
Thujan



Caran

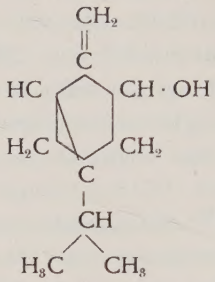


Pinan



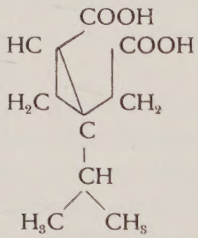
Camphan

Nach neuerer Auffassung schreibt man dem Sabinol folgende Formel zu:



Sabinol.

An seine Doppelbindung addiert es Halogene und Halogenwasserstoff[12]). Die Additionsprodukte konnten in reiner Form nicht erhalten werden, da sie nicht kristallisieren und bei der Destillation unter Zersetzung reagieren. Bei der Oxydation mit Chromsäure in saurer Lösung geht das Sabinol unter starker Erwärmung und stürmischer Umsetzung in Tanacetogendicarbonsäure über.



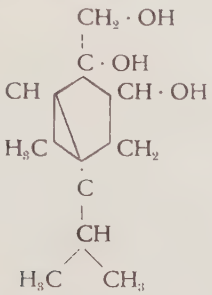
Tanacetogendicarbonsäure.

Hierbei besteht, wie bei allen ungesättigten Verbindungen die Gefahr der Umlagerung. Dagegen geht die Oxydation mit kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung zu Tanacetogendicarbonsäure rasch und glatt mit guter Ausbeute vonstatten[12]).

Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung erhält man als erstes Produkt nicht Tanacetogondicarbonsäure sondern das Sabinolglycerin, einen dreiwertigen Alkohol vom Schmelzpunkt 152—153°[13]).

12) B. 31, S. 2025—31 (1891).
13) B. 33, S. 1459 (1900).

Es erübrigt sich, hier weitere Arbeiten über Oxydationsversuche und Ringsprengungen anzuführen, da sie für unseren Zweck nicht in Frage kommen. Die Gefahr der Zersetzung ist, wie bei fast allen Versuchen in der Reihe der ätherischen Öle groß und die Ausbeute meist gering.



Sabinolglycerin.

Aussicht auf Erfolg schien uns als Angriffspunkt im Molekül des Sabinols die Hydroxylgruppe zu bieten. Zur Charakterisierung der Hydroxylgruppen bedient man sich meistens der Bildung gut krystallisierender Säureester. Für gewöhnlich benutzt man für den Nachweis von Alkoholen das p-Nitrobenzoylchlorid. Reichstein[14]) empfiehlt für den Nachweis sehr kleiner Alkoholmengen die Veresterung mit Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid oder mit 3,5 Dinitrobenzoylchlorid. Das Anthrachinon-β-Carbonsäurechlorid zeigt eine schwierige Darstellung, ist sehr leicht zersetzlich und muß in einer zugeschmolzenen Ampulle aufbewahrt werden. Daher schied es mit Rücksicht auf den praktischen forensischen Zweck der Versuche aus. Nach Reichsteins l. c. Anweisung wurde nun das 3,5 Dinitrobenzoylchlorid neben dem p-Nitrobenzoylchlorid angewendet.

Bei fast allen Versuchen wurde reines Sabinol und zwar in kleinen Mengen, 2—10 Tropfen, genommen, da ja im praktischen Falle überhaupt nur Spuren zur Verfügung stehen dürften. Später sollte eine Isolierung aus dem Sadebaumöl erstrebt werden. Durch Bestimmung eines scharfen Schmelzpunktes hoffte ich mit Hilfe des Mikroschmelzpunktapparates von Kofler eine Konstante für den Sabinolnachweis zu gewinnen.

Nach Veresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid nach Schotten-

15) H. c. A. S. 800 (1926).

Baumann durch Schütteln mit wässerigem Alkali gelangten wir nur zu einem schmierigen gelblichen Rückstand, der sich nicht kristallisieren ließ.

Der Versuch mit Pyridin als Lösungsmittel ließ ebenfalls keine kristallisierten Produkte erkennen.

Das Veresterungsprodukt schien nicht kristallisationsfähig genug zu sein. Versuche mit dem 3,5 Dinitrobenzoylchlorid nach Schotten-Baumann verliefen ebenfalls ohne Kristallisation.

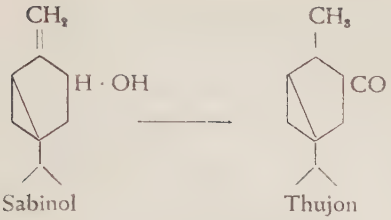
Als Ergebnis der Veresterung durch Schütteln von Sabinol mit 3.5 Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin wurden nach mehrtägigem Stehen des öligen Rückstandes in Öl gebettete Kristalldrusen erhalten, die unter dem Mikroskop nur ganz feinen Kristallsand erkennen ließen. Von der umgebenden Ölmasse konnten die Drusen auch durch Sublimation im Hochvakuum nicht befreit werden. Reichstein l. c. ist die an sich schwierige Veresterung des tertiären hydroaromatischen Alkohols α-Terpineol geglückt. Es liegt also kein Grund vor, anzunehmen, daß bei unseren Versuchen eine gleiche Umsetzung nicht gelungen sei. Da aber für unseren Zweck ein hohes Kristallisationsvermögen des Produktes verlangt werden muß, wurde auf eine Identifizierung der Substanz verzichtet.

Nachweis des Sabinols nach Umlagerung zu Thujon.

Meine Versuche, durch Acylierung des Sabinols einen einwandfreien Nachweis des Sadebaumöls zu erbringen, haben sich nach den vorstehenden Versuchen nicht verwirklichen lassen. Bei der Ausschau nach anderen Möglichkeiten wurde zunächst der oxydative Abbau erwogen, der bekanntlich zu kristallinischen Produkten, der Tanacetogendicarbonsäure oder zum Sabinolglycerin führt. Aber bei den kleinen Mengen, die dem forensischen Chemiker zu Gebote stehen, besonders wenn es sich um einen Aufguß von Sadebaumspitzen handelt, erschien es unwahrscheinlich, hier eine auswertbare Methode zu finden.

Nun ist das Sabinol ein sekundärer Alkohol mit ungesättigter, semizyklischer Seitenkette, der die bemerkenswerte Eigenschaft besitzt, sich unter verschiedenen Bedingungen in das isomere Thujon umzulagern[15]).

15) Treibs und Harry Schmidt. B. 60, S. 2335 (1927).



Sabinol Thujon

Das Thujon ist aber ein den forensischen Chemiker aus anderen Gesichtspunkten interessierender Körper. Er ist der Hauptinhaltsstoff des nicht ganz harmlosen Absynths und aus diesem Grunde von anderen Autoren in analytischer Hinsicht beobachtet worden. So haben sich Fischer und Moor[16]) in einer Studie zum Nachweis wichtiger Carbonylverbindungen auch mit dem Nachweis des Thujons befaßt. Sie fanden, daß der Nachweis mit p-Nitrobenzhydrazid gut gelingt, das mit dem Thujon ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 166—167° ergibt. Unter Zuhilfenahme des Kofler'schen Mikroschmelzpunktapparates ließ sich der Nachweis auch kleiner Mengen mit Sicherheit führen.

Wenn nun die Umlagerung des Sabinols in Thujon sich auch bei kleinen Mengen, wie sie sich bei Ausschüttelung eines Infuses mit Pentan ergaben, ohne Schwierigkeiten durchführen ließ, würde hier ein einwandfreier Nachweis erhalten werden.

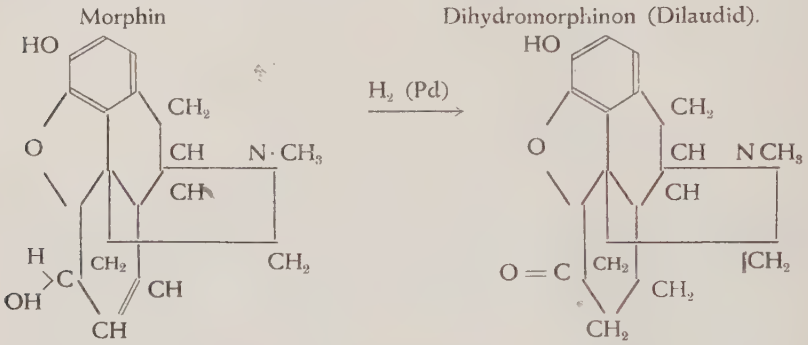
Bei größeren Mengen an Ausgangsmaterial ist die Überführung des Sabinols in Thujon nicht schwierig. Der ungesättigte Alkohol geht bei Destillation über Kupfer, das ja ein bekanntes Dehydrierungsmittel für sekundäre Alkohole der Terpenreihe (s. Borneol-Campher) ist, bei 280° fast quantitativ in Thujon über. Während also beim Borneol der Wasserstoff bei der gleichen Katalyse ungenutzt in die Athmosphäre entweicht, geht der aus der sekundären Alkoholgruppe abgespaltene Wasserstoff in die exozyklische Doppelbindung über.

Die gleiche Umlagerung aber mit schlechterer Ausbeute erzielte Harry Schmidt[17]) bei der Anwendung von Aluminiumalkoholat.

Nach diesen Arbeiten schien also der Übergang des Sabinols in Thujon keine allzugroßen Schwierigkeiten zu bereiten. Zudem erinnerte

16) Mikrochemie 1933/34, Bd. 8 und 9, S. 74.
17) B. 62, I, S. 105.

das erste Verfahren an die katalytische Umlagerung des Morphins zum entsprechenden Dihydromorphinon (Dilaudid)[18]).



Bei dieser vollzieht sich die prinzipiell gleiche Umlagerung sogar bei Wasserstoffzufuhr unter dem Einfluß von größeren Mengen Edelmetallkatalysator (Palladium). Man hat hier den Eindruck, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit größer ist, als die Hydrierungsreaktion der Doppelbindung, die doch die normale Reaktion darstellen sollte.

Durch diese Reaktion beeindruckt, wurde von uns zunächst Palladium als Katalysator benutzt und zwar zuerst einmal in der Anordnung, daß das reine Sabinol mit Palladiummohr auf 170° erhitzt wurde. Der Nachweis der Ketonbildung sollte dann durch das von Fischer l. c. erprobte p-Nitrobenzhydrazid erfolgen, das sich vor allem auch bei der Mikrobecher-Methode nach Griebel und Weiß[19]) bei dem obigen Autor bewährt hatte. Es wird hierbei ein Mikrobecher verwendet, der das zu untersuchende Material enthält. Der Becher wird bedeckt mit einem Deckgläschen, das auf seiner Unterseite einen Reagenztropfen trägt. Durch gelindes Erwärmen des Mikrobecher verflüchtigt sich das Keton oder der Aldehyd und reagiert mit dem Reagenz im hängenden Tropfen, wobei sich Hydrazone bilden Das p-Nitrobenzhydrazon hat, wie eingangs erwähnt, den gut charakterisierten Schmelzpunkt von 166—167°.

Bei der Umlagerung des Sabinols zu Thujon in kleinen Mengen durch Erhitzen über Palladiummohr auf 170° war eine Ketonbildung im hängenden Tropfen nicht nachzuweisen. Die Steigerung der Tem-

18) Knoll & Co. DRP. 365 683 (1922) C. 1923, II, S. 917; Knoll & Co. DRP. 380 919 (1923) C. 1924, I, S. 1272 (zus. zu DRP. 365 683).
19) Mikrochemie 197, Bd. 13, S. 146.

peratur bis 235° hinauf brachte ebenfalls kein Ergebnis. Gleiche Versuche mit Tetralin als Lösungsmittel blieben erfolglos, es konnte kein Thujon nachgewiesen werden. Auf Grund der Arbeiten von Karl Kindler[20]) mußte eine Dehydrierung der hydroaromatischen Alkoholgruppe des Sabinols zur Ketogruppe und eine gleichzeitige Hydrierung der semizyklischen Doppelbindung durchaus möglich sein. Kindler l. c. bewirkte u. a. durch Erhitzen mit Tetralin und Katalysator eine glatte Dehydrierung des Tetrahydropapaverins zum Papaverin, andererseits fand er bei Schiff'schen Basen die hydrierende und sogar spezifisch hydrierende Wirksamkeit des im Tetralin gebundenen Wasserstoffs.

Die Entscheidung durch eingehendere Untersuchungen auch mit größeren Mengen Sabinol, ob wirklich Thujonbildung stattgefunden hat, wurde im Hinblick auf den Zweck der Arbeit unterlassen. Die Möglichkeit liegt nahe, daß durch Zersetzung des Sabinols während der Umsetzung unsere Versuche mißglückten. Um überhaupt Anhaltspunkte zu finden, ob Thujon in Gegenwart anderer Stoffe bei der Mikrodestillation einheitliche Hydrazone bildet, wurden einige Probeversuche angestellt. Gleiche Menge Sabinol und reines Thujon im Mikrobecher ergaben im hängenden Tropfen die Bildung von Kristallen, die aber uneinheitliche Schmelzpunkte aufwiesen.

Somit war der Nachweis kleiner Mengen Sabinol durch Umlagerung zu Thujon und die Charakterisierung des Thujons als gescheitert anzusehen.

Extraktion der Sadebaumspitzen.

Der nach bisheriger Kenntnis wirksamste und wichtigste Inhaltsstoff des ätherischen Öls der Sadebaumspitzen, das Sabinol, konnte nach obigen Erfahrungen zu einem chemischen Nachweis für das Ziel vorliegender Arbeit nicht herangezogen werden. Die übrigen bekannten Bestandteile der Droge bezw. des Öls boten keinerlei Nachweismöglichkeiten. Daher sollte nun im folgenden versucht werden, durch Behandlung der Droge nacheinander mit verschiedenen Extraktionsmitteln einen neuen, möglichst kristallisationsfähigen Körper zu finden, der unseren Anforderungen entsprach. Die Aussicht auf Erfolg war von vornherein nicht groß. Es sollte aber nichts versäumt werden.

20) Arch. d. Pharmazie, Bd. 272, 1934. Dehydrierung des Tetrahydropapaverins.

Der Reihe nach wurden nun folgende Lösungsmittel zur Extraktion angewandt:

1. Petroläther, 2. Äther, 3. Chloroform, 4. Alkohol 96%ig, 5. Wasser.

Aus dem Petrolätherextrakt fiel sofort nach dem Erkalten ein wachsähnliches, mattgrünes Pulver aus, das beim Erhitzen auf dem Platinblech schmolz. Nach Verdunsten des Petroläthers blieb als zweiter Rückstand eine dunkelgrünbraune, sirupähnliche, zähe Masse zurück, die bald eintrocknete. Sämtliche Kristallisationsversuche aus den verschiedensten Lösungsmitteln waren erfolglos. Beim Rückstand 1 verlief die Untersuchung auf Phytosterin nach Hager-Salkowski[21]) negativ. Ebenso ohne Erfolg war die Untersuchung auf Glycerin mit dem Pregl'schen Mikromethoxylapparat, Methode variiert nach F. von Bruchhausen[22]). Es können demnach keine Glycerinester zugegen sein.

Von der Hauptmenge des wachsähnlichen Extraktes 1 wurde die Säure- und Esterzahl festgestellt:

Säurezahl	32,14
Esterzahl	141,67
Verseifungszahl	173,81

Die verseifte Substanz wurde sodann in Alkohole und Säuren zerlegt. Mit den unverseifbaren Anteilen (Alkohole) einer weißgelben, wachsähnlichen Masse, wurden vergeblich Versuche zur Umkristallisation angestellt. Auch die Säuren, eine grünlich zähe Masse, die weiße Kristallbündelchen in Öl eingebettet zu enthalten schien, ließen sich nicht kristallinisch erhalten. Eine Aequivalentgewichtsbestimmung ergab die Zahl 317. Das Aequivalentgewicht bezw. Molekulargewicht liegt sehr hoch. Es kann sich hierbei nur um ein Gemisch hochmolekularer Fettsäuren handeln. Unter anderem werden die im Wachsüberzug der Sadebaumspitzen verestert enthaltenen Oxysäuren, Sabininsäure $C_{12}H_{24}O_3$ und Juniperinsäure $C_{16}H_{32}O_3$ im Extrakt enthalten sein[23]). Eine genaue Isolierung und Identifizierung der einzelnen Säuren und Alko-

21) Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse II, I, S. 598.
22) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel Bd. 68, (1934), H. 1, „Mikrobestimmung des Glycerins auf jodometrischem Wege".
23) Klein: Handb. d. Pflanzenanalyse II, I, S. 437.

hole wäre in der Praxis nicht möglich gewesen, es mußte daher darauf verzichtet werden.

Die Extraktion der gerebelten Sadebaumspitzen hatte sehr wenig Extraktstoffe ergeben. Daher wurde ein gleicher Petrolätherauszug mit grob gepulverter Droge wiederholt, der mengenmäßig eine größere Ausbeute lieferte. Zur Probe auf wasserlösliche Stoffe (Alkaloide) versetzte ich die 2%ige salzsaure wässerige Ausschüttelung dieses Extraktes mit Mayers Reagenz, mit dem keine Ausfällung eintrat. Eine weitere Untersuchung versprach keinen Erfolg.

Die folgenden Extraktionen wurden mit der gepulverten Droge angestellt, um die Inhaltsstoffe der lederigen Zweigspitzen besser erschließen zu können. Der Aetherextrakt ließ keinerlei Anhaltspunkte für das Vorhandensein eines kristallisierenden oder anderen charakteristischen Stoffs finden. Aus dem Chloroformauszug schieden beim Erkalten körnige, wachsähnliche, weißgrüne Gebilde aus, die zuerst Kristallen ähnlich sahen. Getrocknet wurden sie als grünliches Pulver erhalten, das mit Alkohol zweimal gekocht wurde. Die grüne alkoholische Lösung ergab nur einen schmierigen Rückstand, der vernachlässigt wurde. Der in Alkohol ungelöste Chloroformextrakt stellt ein fast weißes Pulver dar, das in allen für die Verseifung in Frage kommenden Lösungsmitteln unlöslich blieb. Nur in heißem Toluol war ein großer Teil löslich, der sich zum Teil beim Erkalten wieder ausschied. Nach der Verseifung kristallisierten moosähnliche weiße Stücke aus. Am Gefäßrand erschienen drusenähnliche, weiße, wachsförmige Kristalle, die an der Luft sofort zerfielen und eine schmutzigbraune Farbe annahmen.

Aus der Lösung in 96%igem Alkohol kristallisierten nach längerer Zeit weiße, büschelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 222—223°. Es handelte sich hier um ein fettsaures Kalisalz, das kein weiteres Interesse verdiente.

Im Alkoholauszug der Droge konnte kein bemerkenswerter Rückstand gefunden werden.

Die mit Petroläther, Aether und Chloroform ausgezogene Droge wurde anschließend noch mit Wasser extrahiert. Der wässerige Auszug wurde mit Phenol-Chloroform (1 + 4), als gutes Lösungsmittel, ausgeschüttelt. Es hinterblieb ein kleiner, gelb glänzender, harziger Rückstand, der im Wasser mit einigen Tropfen Alkohol gelöst zur Kapillaranalyse angesetzt wurde.

Das Kapillarbild hatte eine Steighöhe von 21,5 cm. Der Streifen zeigte unten einen schmalen gelbbraunen Rand. In Höhe der Flüssigkeit befand sich ein brauner Querstreifen, den Beschluß des Bildes bildete ein brauner, nach oben gewölbter Rand von 3 cm Breite, der sich nach unten am Rande des Filtrierstreifens verlor. Die Mitte des Streifens war schwach gelblich. Unter der Analysenquarzlampe erschienen die nicht braun gefärbten Teile leuchtend hellblau. Der oberste Rand der braunen Spitze war gleichfalls hellblau. Die Grundfarbe des ungetränkten Filtrierpapiers erscheint matt hellviolett.

Die Anwendung der Kapillaranalyse[24]), der man ein großes Anwendungsgebiet zuschreibt, erscheint uns aus vielen Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, recht problematisch. In unserem Falle wandten wir sie der einfachen Handhabung wegen an, die ja für uns ein wichtiges Moment ist. Ein besonders charakteristisches Kapillarbild im direkten oder im ultravioletten Licht hätte vielleicht doch eine Verwendung als Vorprobe gestattet. Das Ergebnis war aber völlig unbefriedigend für unsern Zweck. Zu einer genauen Auswertung des Bildes in Vergleichen mit anderen Bildern und Tabellen gehört bei derartig geringen Unterschieden ein Spezialistentum, das uns zu kompliziert und für forensische Zwecke daher nicht zuverlässig genug ist.

Wässerige Abkochungen der Sadebaumspitzen.

Die Extraktion der Sadebaumspitzen nacheinander mit Petroläther, Aether, Chloroform, Alkohol und Wasser hatte keinen Anhaltspunkt für unser Ziel ergeben. Als letztes wurde eine wässerige Sadebaumabkochung, die einer gewöhnlichen Teeabkochung entsprach, etwa wie sie zur Herbeiführung eines kriminellen Abortes hergestellt werden mag, zur Untersuchung herangezogen. Eine Kapillaranalyse zeitigte wie vorher kein verwertbares Ergebnis. Die Pentanausschüttelung der wässerigen Abkochung ergab nach dem Verdunsten nur einen sehr kleinen Rückstand, in Form eines kaum nach Sadebaum riechenden, festen, wachsartigen, leichten Körpers, der keine Säurezahl aufwies. Wahrscheinlich handelt es sich hier um kleine Mengen des Wachsüberzugs der Droge, der nicht weiter geprüft wurde.

24) Houben, Methoden der organ. Chemie, Bd. I, S. 291. (Rheinboldt).

Um für den Zweck der Arbeit nichts unversucht zu lassen, wurde nun an Hand der „Beiträge zur pharmazeutischen Analyse von Rojahn[25]) eine Reihe Versuche angestellt. Rojahn und seine Mitarbeiter haben eine Überfülle von schematischen Untersuchungen von Arzneimitteln in Drogen- und Chemikalienform durchgeführt und mit Hilfe von Farb- und Fällungsreaktionen, Kapillarbildern usw. eine Gruppeneinteilung in Tabellen vorgenommen.

Anläßlich eines öffentlichen Vortrages machte Rojahn über seinen Analysengang einige Ausführungen[26]). Hiernach ist das Schema seines Untersuchungsganges etwa folgendes:

1. Prüfung mit chemischen Gruppenreagentien (Mayers Reagenz und Gerbsäurelösung).
2. Färbungsbestimmung der Drogenauszüge mit dem Farbkomparator.
3. Kapillarbilderanfertigung.
4. Beobachtung der Fluoreszenzerscheinungen.
5. Identitätsreaktion auf Grund von Vergleichsdaten.

Nach diesen Vorschriften, eine einwandfreie Entscheidung treffen zu können, war von vornherein unwahrscheinlich. Läge in unserem Falle ganze Droge oder Pulver vor, wäre ihre Identifizierung unter dem Mikroskop ein leichtes. Die Bestimmung eines Drogenauszuges wäre dann auch bei 100%iger Sicherheit der Methode überflüssig. Nur in dem Falle, daß eine Abkochung von Sadebaum eine ganz charakteristische, in anderen Drogen nicht wieder auftretende Farbreaktion ergäbe, könnte eine solche Analyse für forensische Zwecke dienlich sein.

Für die Tropfenkapillarbilder nach Schlegel[27]) wurde das Filtrierpapier Nr. 595 von Schleicher und Schüll verwandt. Nach Zusatz verschiedener Reagenzien zu den Tropfenbildern traten einige Farben und Mischfarben auf, die völlig belanglos waren.

Für die Fällungs- und Farbreaktionen[28]) wurde ebenfalls eine wässerige Abkochung angewendet. Nach Schlegels Vorschrift wurden folgende Reaktionen angestellt:

25) Akad. Verlag Halle/Saale.
26) Pharmaz. Ztg. 1954, Nr. 77.
27) Erkennung und Nachweis der bei Erkrankungen der Atmungsorgane angewandten Arzneimittel. (Beitr. z. pharm. Analyse).
28) Schlegel, l. c.

1. Bleiazetatlösung, 2. Bromwasser, 3. Barytwasser, 4. Formalinsalzsäure, 5. Vanillinsalzsäure, 6. conc. Salzsäure, 7. Kaliumdichromatlösung, 8. Kupfersulfatlösung, 9. conc. Schwefelsäure, 10. Vanillinschwefelsäure, 11. Resorzinschwefelsäure, 12. Formalinschwefelsäure, 13. Natronlauge, 14. Fehling'sche Lösung, 15. Neßler's Reagenz.

Es traten hierbei eine Anzahl von Fällungen und Färbungen auf, die für uns unwesentlich waren und nicht verwertet werden konnten.

Der Arbeit waren somit keine positiven Momente zum Beitrag der Erkennung von Sadebaumvergiftungen beschieden. Unsere Untersuchungen mußten immer der besonderen Arbeitsweise mit kleinsten Mengen an verfügbarer, oft leicht zersetzlicher Substanz angepaßt werden. Auf viele, sich im Verlauf der Arbeit ergebende Möglichkeiten konnte daher nicht eingegangen werden, wir hätten sonst vom praktischen forensischen Zweck abschweifen müssen.

Versuchsteil.

Versuche der Sabinolveresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid.

1. Nach Schotten-Baumann.

2 Tropfen Sabinol wurden nach Berechnung mit 0.12 g Chlorid in ätherischer Lösung und 5%iger NaOH und Wasser versetzt und 20 Minuten lang im Scheidetrichter geschüttelt. Zur Reinigung wurde die ätherische Lösung mehrmals mit reinem Wasser ausgeschüttelt. Der Aether wurde vorsichtig auf einem Uhrglas verdunstet. Der geringe schmierige Rückstand konnte trotz mehrfacher Umlösung in Benzol nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ein Versuch mit größerem Ausgangsmaterial mißlang ebenfalls.

2. 10 Tropfen Sabinol wurden zu dem in Benzol-Ligroingemisch gelösten Chlorid gegeben und kurz im Reagenzglas erhitzt. Hierauf wurde das Gemisch mit 10 Tropfen trockenem Pyridin versetzt und nach kräftigem Schütteln kurze Zeit stehen gelassen. Nach Zusatz von absolutem Aether wurde mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand des Aethers, eine schmierige, ölige, schmutzig-gelbe Masse, ließ nach einiger Zeit kleine, in Öl gebettete Kristalldrusen erkennen, die auf Ton gestrichen, zerliefen. Umkristallisierungsversuche

aus Toluol und Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur und im Eisschrank mißlangen.

Versuche der Sabinolveresterung mit 3,5 Dinitrobenzoylchlorid[14]).

1. Nach Schotten-Baumann.

0,25 g 3,5-Chlorid wurden in 15 ccm absol. Aether gelöst, die Lösung blieb trübe. Dann wurde mit 5 Tropfen Sabinol geschüttelt und 4%ige Natronlauge hinzugegeben. Nach Umschüttelung war die Färbung der wässerigen NaOH-Schicht blaßrosa. Nach reichlicher Ausschüttelung mit Wasser wurde der Aether in einem weithalsigen Erlenmeyerkölbchen verdunstet. Im Rückstand fanden sich kleine Kristallhäufchen, die nach Sublimation im Hochvakuum mittels Mikroschmelzpunkt als die abgespaltene Säure des 3,5 Dinitrobenzoylchlorids erkannt wurde.

2. 0,24 3,5-Chlorid in 7 ccm absol. Benzol gelöst, wurde mit 5 Tropfen Sabinol und 2 ccm trockenem Pyridin versetzt. Nach kräftigem Umschütteln erwärmte ich kurz und ließ ½ Std. lang stehen. Dann wurde mit absolutem Aether verdünnt und im Scheidetrichter nacheinander mit verdünnter Salzsäure und 4%iger Natronlauge und viel Wasser geschüttelt. Nach Verdunstung des Aethers hinterblieb nur ein öliger, nach Sabinol riechender Rückstand. Nach dreitägigem Stehen traten winzige Kristalldrusen auf, die nach Impfung fast den ganzen Rückstand durchsetzten. Auf Ton gestrichen zerliefen sie. Unter dem Mikroskop ließ sich nur Kristallsand in Öl erkennen. Aus Toluol konnte die Masse nur nach völligem Verdunsten wiedergewonenn werden. Nach Lösung in wenig Alkohol und Zufügung von Petroläther entstand eine Trübung. Nach Verdunsten des Lösungsmittels erschienen dieselben Kristalldrusen, nur größer, wieder. Trotz vieler Versuche mit wechselnden Lösungsmitteln konnten wir die Kristalle nicht aus ihrer Öleinbettung befreien, sodaß kein Schmelzpunkt genommen werden konnte. Der Versuch, den Kristallsand durch Sublimation im Hochvakuum zu reinigen, mißglückte infolge Zersetzung:

1. Sublimat bis 130°, 3 mm Druck, Paraffinbad.

Bei 75° trat Blasenbildung ein, bei 90° verschwanden die Blasen, es hinterblieb eine ölige Flüssigkeit. Zugleich begann die Sublimation. Eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit schlug sich in wellenförmiger Struktur an der Glasplatte nieder.

2. Sublimat bis 156°, 3 mm Druck.

Bei 140° trat eine Bräunung der Substanz auf, das ölige Sublimat verdichtete sich.

3. Sublimat bis 176°, 3 mm Druck.

Es trat immer noch dasselbe ölige Sublimat auf. Der Rückstand wurde schwarz.

Aus den einzelnen Sublimaten konnte mit Hilfe der verschiedensten Lösungsmittel keine Kristallisation erzielt werden.

Hydrazonbildung aus Aceton mit p-Nitrophenylhydrazin.

Zur Einübung wurde 1 Tropfen Azeton in einen Mikrobecher l. c. von 5 mm Höhe und 12 mm lichter Weite gegeben. Als hängenden Tropfen verwendeten wir eine gesättigte Lösung von p-Nitrophenylhydrazin. Der Tropfen erstarrte sofort kristallin infolge der großen Flüchtigkeit des Azetons. Die zwischen Objektträger und Deckplättchen mit 30%iger Essigsäure und dann mit wenig Wasser gewaschenen Kristalle ergaben einen Mikroschmelzpunkt von 148°, wie von Fischer und Moor l. c. angegeben[16]) [19]).

Hydrazonbildung aus Thujon mit p-Nitrobenzhydrazid.

Nach einiger Übung gelangen auch die Versuche mit einigen Tropfen des schwer flüchtigen reinen Thujons und p-Nitrobenzhydrazid im hängenden Tropfen. Die Reaktionsdauer auf dem leicht angeheizten Wasserbade betrug etwa 25 Minuten. Die Mikroschmelzpunkte entsprachen mit 166—167° genau den Angaben von Fischer und Moor, l. c.

Versuch der Umlagerung des Sabinols zu Thujon mit Palladiummohr.

In einem Zentrifugengläschen mit aufgesetzten Steigerohr wurden 6 Tropfen Sabinol mit 0,02 g Palladiummohr im Metallbad angesetzt. 3 Stunden lang wurde die Temperatur des Bades auf 170° erhalten. Nach Durchspülen des Steigerohrs mit Alkohol-Aethergemisch und Lösung des brenzlig riechenden Rückstandes darin, wurde durch ein gehärtetes Filter gesaugt. Die durch Zersetzungsprodukte braun gefärbte Flüssigkeit ließen wir in einem Schälchen abdunsten. Es blieb eine braunrote schmierige Masse zurück, die anscheinend verharzt war.

Im hängenden Tropfen ließ sich keine Thujonreaktion erzielen. Bei anschließenden Versuchen, teils mit größeren Mengen Sabinol, wurde einmal das Reaktionsgemisch ohne vorherige Lösung und Filtration in den Mikrobecher gegeben, das andere Mal wurde die Temperatur bis 235° und auf Zwischenstufen gesteigert, aber ohne Erfolg.

Versuch der Umlagerung des Sabinols zu Thujon mit Tetralin und Palladiummohr[20]).

20 Tropfen Sabinol, in 10 ccm Tetralin gelöst, wurden mit 0,5 g Palladiummohr versetzt. In einem Erlenmeyerkölbchen von 25 ccm mit aufgesetztem Steigerohr wurde die Mischung in ein Metallbad gesetzt. Bei einer Temperatur von 240—250° wurde 2 Std. lang erhitzt. Da das Tetralin und das Thujon denselben Siedepunkt, 200—201° haben, konnte eine Trennung durch Destillation vor der Ketonreaktion nicht vorgenommen werden. Das Ergebnis der Ketonreaktion auch nach weiteren Umlagerungsversuchen bei geringeren Temperaturen, längerer oder kürzerer Dauer, war negativ.

Extraktion der Sadebaumspitzen und Verarbeitung des Extraktes. Petroläther.

500 g Sadebaumspitzen (Caesar und Loretz) wurden in einem großen Soxlethapparat mit Petroläther (2½ Ltr.) auf einer elektrischen Heizplatte 7 × 24 Std. lang zur Extraktion erhitzt. Nach dem Erkalten der Petrolätherlösung fiel ein gelber Niederschlag aus. Nach mehrmaligem Filtrieren wiederholte sich die Ausfällung. Der gesamte grünlich-gelbe Extrakt gab getrocknet ein wachsähnliches mattgrünes Pulver = Rückstand 1.

Die tief dunkelgrüne Petrolätherlösung ergab nach längerem Stehen im Eisschrank keine Fällung mehr und wurde nach und nach abdestilliert. Es hinterblieb eine dunkelgrünbraune, zähe, sirupähnliche Masse, die bald eintrocknete. = Rückstand 2.

Der Wasserdampfdestillation unterworfen und mit Pentan ausgeschüttelt, ergab dieser ein grünliches, stark nach Sadebaum riechendes Öl. Eine Probe des Rückstandes 1 wurde unter Erwärmen in Petroläther in einem weiten Reagenzglas gelöst. Dies wurde zugekorkt und in eine Thermosflasche mit Wasser von 54° gestellt. Es trat nun eine sehr langsame Abkühlung ein. Nach 36. Std. war eine flockige, grünlich-

gelbe Masse ausgeschieden. Der hiervon abgegossene Petroläther wurde mehrere Tage im Eisschrank gekühlt. Es trat keine kristallinische Ausscheidung ein.

Verseifung des Rückstandes 1.

Die Hauptmenge des wachsartigen, grünen Pulvers, etwa 2 g, wurde zur Bestimmung der Säurezahl verwandt. 2,4555 g Substanz wurden mit einer Mischung von 15 ccm Xylol und 15 ccm abs. Alkohol auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler 10 Minuten lang erhitzt. Die weitere Verarbeitung erfolgte genau nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches. Der Umschlag der Titration war wegen der braungelben Farbe des Gemisches schwer zu erkennen.

Säurezahl	=	32,14.
Esterzahl	=	141,67
Verseifungsz.	=	173,81.

Trennung der verseiften Masse in Säuren und Alkohole.

Die verseifte Substanz wurde durch Wasserdampfdestillation von Xylol und Alkohol befreit. Durch Zusatz von ganz wenig 10%iger NaOH und Ausschütteln mit Aether erhielt ich als Verdunstungsrückstand die Alkohole als gelbbraune ölige Masse, die nach kurzer Zeit mit weißgelber Farbe kristallinisch erstarrte. Durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit erhielt ich nach Ausschütteln mit Aether die Säuren als grünliche, zähe Masse, die nach einiger Zeit weiße, gekreuzte Kristallbündelchen, ganz in Öl eingebettet, zeigte.

Versuche zur Umkristallisation der Alkohole.

In kleinen Reagenzgläsern wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. Die Substanz löste sich in Alkohol nur durch Erwärmen, beim Erkalten trat flockiger Ausfall ein.
2. Die Substanz löste sich in Ligroin nur durch Erwärmen, beim Erkalten trat flockiger Ausfall ein.
3. 4. In zwei Gläsern wurde durch Erwärmen je eine Lösung in Ligroin und eine in Alkohol-Ligroingemisch hergestellt. Beide sollten durch langsames Abkühlen in einer Thermosflasche von 70° kristallinische Ausscheidungen zeigen, es gab aber nur eine flockige Ausfällung.

5. Die Substanz löste sich in Petroläther nur durch Erwärmen, beim Erkalten trat flockiger Ausfall ein.
6. Genau so verhielt sich die Substanz in Tuluol.

Destillation der Alkoholmasse im Hochvakuum.

Etwa 0.7 g der Substanz wurden aus der Dreikugelröhre im Hochvakuum 2 Std. lang bei 0.02 mm Druck fraktioniert. Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen. Die erste ergab bis 125° kleine, wasserhelle Tröpfchen, die zweite bis 205° zeigte bei 138° gelbe, ölige Tröpfchen, die bei 190° kristallinisch aussahen. Die erste Fraktion ließ sich nicht verwerten, der gelbe kristallähnliche Beschlag der zweiten Fraktion erwies sich genau so ölig wie das Ausgangsmaterial. Eine Isolierung von Kristallen war unmöglich.

Aequivalentgewichtsbestimmung der Säuren.

0.1119 g Substanz wurde unter gelindem Erwärmen in einer säurefreien Mischung von 20 ccm Alkohol (96%) und 10 ccm Petroläther gelöst. Nach dem Erkalten wurden 5 ccm alkohol. n/10 KOH zugefügt und mit n/10 HCl zurücktitriert. Indikator Phenolphtalein. Zur Sättigung der Säuren wurden 3,53 ccm n/10 KOH verbraucht.

$$\frac{10\,000}{3{,}53} = \frac{x}{0{,}1119} \; ; \; x = 10\,000 \cdot \frac{0{,}1119}{3{,}53}$$

Das Aequivalentgewicht beträgt *317*.

Aetherextraktion der Sadebaumspitzen.

Zur Extraktion über 72 Std. wurden 1500 ccm Aether angewendet. Nach und nach setzte sich im Kolben an der Wandung eine gelbgrüne wachsartige Schicht ab, die nach dem Filtrieren und Trocknen ein mattgrünes Pulver darstellte, ähnlich dem Petrolätherauszug 1. In Alkohol löste sich das Pulver unter starker Chlorophyllfärbung, in Chloroform blieb es ungelöst. Nach Abdestillation der dunkelgrünen Aetherlösung hinterblieb ein zäher, schwarzgrüner, sirupähnlicher Rückstand.

Chloroformauszug.

Der Auszug wurde mit 3000 g Chloroform vorgenommen. Dauer 36 Std. Nach Abkühlung der klaren Chloroformlösung wurde zuerst auf 250 ccm abdestilliert, nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen wachsähnlichen, körnigen Gebilden abfiltriert, schließlich weiter auf 125 ccm abdestilliert und nach dem Erkalten wieder filtriert. Der Rest der Chloroformlösung ergab eingedunstet einen schmierigen, dunkelgrünen, eintrocknenden Rückstand. Die beiden vereinigten Filterrückstände bildeten nach dem Trocknen ein grünliches Pulver, ähnlich dem des Aether- und Petrolätherauszuges.

Alkoholauszug des pulverigen Chloroformextraktes.

1. 6 g des Pulvers wurden 4 Std. lang am Rückflußkühler mit 60 ccm 96%igen Alkohol zum Sieden erhitzt. Es hinterblieb ein weißgrüner Rückstand. Der tiefbraungrüne Alkoholauszug wurde verdunstet, an den Glaswandungen blieb ein fettiger, grüner Überzug haften.
2. Eine zweite Auskochung des weißlichen Rückstandes von 1. mit Alkohol hinterließ eine fast weiße, pulverige Masse. Aus dem Alkohol konnte beim Abdunsten für unsere Zwecke nichts brauchbares erhalten werden.

Alkoholauszug.

10 g des mit Petroläther, Aether und Chloroform vorbehandelten Sadebaumpulvers wurden mit 100 ccm 96%igem Alkohol am Rückflußkühler 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten und etappenweisem Abdestillieren konnte kein bemerkenswerter Rückstand gefunden werden.

Wasserauszug.

Ein Teil des mit Petroläther, Aether und Chloroform ausgezogenen Pulvers wurde 30 Minuten lang mit Wasser ausgekocht und heiß filtriert. 120 ccm des Filtrates wurden dann mit 25 ccm Phenol-Chloroform (1 + 4) ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde abgedunstet und das Phenol mit Wasserdampf abgetrieben. Es hinterblieb eine geringe,

gelbtrübe Flüssigkeit, die nach Verdampfen einen sehr kleinen harzigen Rest zurückließ. Dieser wurde in 5 ccm Wasser und einigen Tropfen Alkohol gelöst und als Kapillaranalyse angesetzt.

Wässerige Abkochungen der Sadebaumspitzen.

Zu den folgenden Versuchen wurden 2 Hände voll Droge mit 750 ccm Wasser in bedecktem Glase 10 Minuten lang gekocht und heiß filtriert. Die Farbe der Abkochung war dunkelgelborange, trübe opaleszierend. = *Stammlösung.*

Tropfenkapillarbilder[27]).

2 Tropfen der Stammlösung wurden auf das Filtrierpapier gegeben und nach dem Verdunsten betrachtet. In der Mitte waren sie schwach gelblich, am Rande hellbraun. Die Tropfenbilder wurden nun für sich und nach Zusatz von Reagenztropfen und nach deren Eintrocknen unter der Analysenquarzlampe betrachtet. Es traten folgende Farben und Mischfarben auf:

Stammlösung	+ $Al_2(SO_4)_3$ 5 %	+ NaOH 5 %	+ H_2SO_4 15 %
Rand: leuchtend hellblau	Rand: farblos	Rand: matt hellblau	Rand: schwach hellblau
Mitte: hell violett = Farbe des Papiers.	Mitte: gelb	Mitte: leuchtend hellblau	Mitte: schwach grünlich

Fällungs- und Farbreaktionen[27]).

1. Bleiazetatlösung 10%ige.

Zu 2ccm Stammlösung wurde erst tropfenweise, dann im Überschuß das Reagenz zugesetzt. Helle, braunflockige Ausfällung, im Überschuß nicht löslich.

2. Bromwasser.

Stammlösung und Bromwasser wurden zu gleichen Teilen geschüttelt. Es trat eine feine, hellbraune Färbung und gelber Schaum auf der Lösung auf.

3. Barytwasser.

1½ ccm Stammlösung wurden mit der 5-fachen Menge Reagenz versetzt. Der Niederschlag war schmutzig orange, das Filtrat gelb und klar.

4. Formalinsalzsäure.

1 ccm Stammlösung wurde mit 5 Tropfen Formalin und 5 ccm 20%-iger HCl versetzt und 5 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten fiel ein schwach brauner, dickflockiger Niederschlag aus, der sich beim Umschütteln fast unsichtbar verteilte, sich aber bald wieder absetzte. — Diese Probe sollte etwa vorhandene Gerbstoffe durch Rot- bis Rosafärbung nachweisen.

5. Vanillinsalzsäure.

10 Tropfen Stammlösung wurden mit 2 Tropfen 5%iger alkoholischer Vanillinlösung in einem Porzellanschälchen verrührt und auf dem Wasserbad eingetrocknet. Nach Zufügung von 2 Tropfen konz. Salzsäure trat eine leuchende hellrote Farbe auf.

6. Konz. Salzsäure.

Je 1 ccm Stammlösung und Salzsäure zusammen im Wasserbade erhitzt, ergaben eine nichtssagende Trübung.

7. Kaliumdichromatlösung 5%ig.

1 ccm Stammlösung wurde mit 5 ccm Reagenz versetzt. Nach 10 Minuten trat keine Veränderung ein, auch nach Erhitzen ergab sich keine Fällung.

8. Kupfersulfatlösung 5%ig.

1 ccm Stammlösung wurde mit 5 ccm Reagenz versetzt. Es trat nur Grünfärbung als Mischfarbe auf.

9. Konz. Schwefelsäure.

a) 1 ccm Stammlösung wurde mit 1 ccm H_2SO_4 unterschichtet. Die Berührungszone zeigt einen rotbraunen Ring. Die Lösung darüber wurde trübe.

b) 1 ccm Stammlösung wird eingedunstet und der Rückstand mit einem Tropfen H_2SO_4 benetzt. Es ergibt sich eine braunrote Färbung.

10. Vanillin-Schwefelsäure.

2 ccm Stammlösung wurden mit 5 Tropfen 5%iger alkoholischer Vanillinlösung versetzt und mit Schwefelsäure unterschichtet. Die Berührungszone zeigte einen braunroten Ring wie bei 9 a.

11. Resorzin-Schwefelsäure.

2 mg Resorzin wurden in 1 ccm Stammlösung gelöst und mit 1 ccm H_2SO_4 unterschichtet. Die Berührungszone zeigte sofort einen hellbraunen Ring.

12. Formalin-Schwefelsäure.

1 ccm Stammlösung und 3 Tropfen Formalin wurden mit 1 ccm Schwefelsäure unterschichtet. Die Berührungszone zeigte wie bei 9. a) und 10. einen rotbraunen Ring.

13. Natronlauge 5%ig.

1 ccm Stammlösung wurden eingedampft und mit 5 Tropfen NaOH versetzt. Es trat keinerlei Veränderung auf.

14. Fehling'sche Lösung.

1 ccm Stammlösung wurden mit 3 ccm Fehling'scher Lösung 5 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach ½ Std. war keine reduzierende Wirkung zu beobachten.

15. Neßlers Reagenz.

1 ccm Stammlösung wurden mit 10 Tropfen Neßlers Reagenz versetzt. Nach einigen Minuten zeigte sich eine dunkel olivgrüne Färbung.

Thallium.

Beim Studium der Fachliteratur der gerichtlichen Chemie und Medizin der letzten beiden Jahrzehnte fällt das Erscheinen und die Zunahme des Thalliums als Vergiftungsmittel auf. Das Thallium ist dem Publikum durch die freie Abgabe von Schädlingsvertilgungsmitteln mit Thalliumsalzen als wirksamen Bestandteilen in weitem Maße zugänglich gemacht worden. An erster Stelle sind hier die Zelio-Präparate der I. G. Farbenindustrie, Zeliokörner als Mäusevertilgungs-, Zeliopaste als Rattenvertilgungsmittel zu nennen. Beide enthalten Thallium-l-sulfat als wirksamen Bestandteil. Thallo-Weizen und Thallo-Paste der Treibacher Chem. Werke A.G., Treibach in Kärnten, enthalten nach Gehes Codex ohne Zweifel Thalliumsalz.

Medizinische Anwendung innerlich und äußerlich in Form des Azetats findet das Thallium als Enthaarungsmittel. Auch wird es innerlich gegen den Nachtschweiß der Phthisiker gegeben. Hierbei traten durch Überdosierung oder falsche Verordnungsweise bei Kindern und Erwachsenen verschiedene Todesfälle ein.

In Führer-Wielands „Sammlung von Vergiftungsfällen“[29]) wird eine Aufstellung von Selbstmord-Vergiftungsfällen und der zahlenmäßigen Anteile der verschiedenen Gifte veröffentlicht. Hieraus wird im folgenden ein kurzer Auszug gebracht, der den Anteil des Thalliums als zweitgrößten der Metallgifte zeigt. Es muß aber in Betracht gezogen werden, daß hier nur die in der Fachliteratur erfaßten Fälle aufgeführt sind.

Selbstmorde und Selbstmordversuche seit Kriegsende in Deutschland.

Gesamtzahl	2894
Giftgase (Leuchtgas)	1196
Säuren und Laugen	65
Halogene	9
Phenol und verwandte Desinfektionsmittel	147
Alkaloide und andere Planzengifte	107

29) Führer-Wieland, „Sammlung von Vergiftungsfällen“ Bd. 7, Oktober 1936, S. 73 (C.), (Siebert, Herford.).

Schlafmittel		1180
Andere organische Arzneimittel		19
Sonstige organische Gifte		52
Metallische Gifte		98
davon:		
Quecksilber	47	
Zink	3	
Thallium	26	
Arsen	22	
Sonstige anorganische Gifte		10
davon:		
Phosphor	2	
Cyankali	4	

An kriminellen Fällen von Thalliumvergiftungen fehlt es ebensowenig. Nach der Literatur sind in den letzten 10 Jahren in Deutschland 6 Morde und ein Mordversuch festgestellt worden. Starker Verdacht besteht in 4 Giftmordfällen und in 2 Giftmordversuchen. Dabei ist wieder zu bedenken, daß nicht alle Fälle von der Literatur erfaßt werden können.

Das Thallium ist ein Kumulationsgift. Es lagert sich im Muskelfleisch, Leber, Nieren, Herz, Milz, in den Haaren, Nägeln, und den unteren Extremitäten ab. Ausgeschieden wird es hauptsächlich durch den Harn und die Fäces[30]). Der Nachweis in Leichen gelingt bei akuten Fällen am besten in den Fäces und im Magen, auch im Magen- und im Darminhalt. In älteren Fällen sind Magen, Darm- und Inhalt, Fäces und Urin zur Untersuchung nicht mehr geeignet, da das Thallium zum größten Teile ausgeschieden ist, zum anderen Teil in die unteren Extremitäten abgewandert ist. In einem Falle[31]) wurde in den Muskelpartien der Oberschenkel, die Lähmungserscheinungen gezeigt hatten, viel Thallium gefunden, während Nieren, Leber, Milz, Magen, Darm und Lunge nur Spuren ergaben.

Nas Thallium gehört nicht zu den Metallen, die sich in Spuren normalerweise im menschlichen Körper befinden. Nach Ragnar

30) Gadamer, Lehrbuch der Chem. Toxikologie, 1909, S. 260.
31) Gerichtl. chem. Untersuchungsstelle des Labors für angew. Chemie Würzburg. Akt. Nr. 7/35.

Berg[32]) allerdings finden sich Spuren von Thallium in Nahrungsmitteln und auch menschlichen Ausscheidungen. Berg will in 100 g Roggen und in 100 g Spinat etwa je 0,1 mg Thallium festgestellt haben, was immerhin beim Nachweis von kleinsten Mengen zu beachten wäre. Würde dies allerdings wirklich zutreffen, so müßte das Thallium sich im menschlichen und tierischen Körper aufspeichern und mit Leichtigkeit nachzuweisen sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei unseren Blindversuchen konnte Thallium auch spektroskopisch nie nachgewiesen werden. Auch in der Literatur findet sich hierfür nirgends ein Hinweis.

Da das Thallium kumulierend wirkt, treten Todesfälle oft erst Wochen und Monate nach der Vergiftung ein. Dann ist aber der größte Teil des Thalliums bereits ausgeschieden. Daher ist es notwendig, es in kleinsten Mengen in organischer Substanz auffinden zu können. Wenn auch die Spektralanalyse kleinste Werte genau bestimmen läßt, so ist es doch wünschenswert, eine chemische Methode zu haben, die annähernd und bequemer ähnliches leistet.

Meine Aufgabe war es nun, im folgenden eine Methode des Thalliumnachweises zu finden, die es dem forensischen Chemiker gestattet, kleinste Mengen auf möglichst einfache Art quantitativ und elegant zu bestimmen.

Das gerichtlich chemische Laboratorium im Pharmazeutischen Institut und Institut für angewandte Chemie der Universität Würzburg, dem ich die vorliegende Aufgabestellung verdanke, führte nach vielen Versuchen in dieser Richtung die Bestimmung als Sulfid- und spätere Jodid-Fällung durch. Da die Fällung des Thalliums als Sulfid bei vorliegenden, sehr kleinen Mengen nicht quantitativ eintritt, bedient man sich seiner Eigenschaft, mit Eisen zusammen restlos auszufallen. Hierbei handelt es sich um die nicht völlig geklärte Erscheinung der „induzierten Fällungen“[33]). Die große Oberfläche des gebildeten Eisensulfides adsorbiert hierbei das Thalliumsulfid und reißt es vollständig mit zu Boden. Parallelvorgänge finden wir z. B. bei der Fällung des Calciumsulfates aus verdünnter Lösung bei Gegenwart von Bariumsalz. Kupfersulfid vermag auch in stark saurer Lösung Cadmiumsulfid mitzureißen[34]). Besonders wichtig für die gerichtliche Chemie ist

32) Biochem. Ztschr. Bd. 165, 1925, S. 561—62.
33) Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 59.
34) E. Berglund, Z. f. anal. Chemie 23, 1883, S. 184.

es, daß zur restlosen Erfassung kleiner Mengen Quecksilber und Blei diese unter Zugabe von Kupfersalz als Sulfide vollständig gefällt werden[35]). „Induzierte Fällungen" und „Lösungen" sind häufige und schwer berechenbare Fehlerquellen in analytischen Bestimmungsmethoden. Andererseits können sie auch wie in unserem Falle erfolgreich auswertbar sein.

Hierbei wurde nach der Zerstörung der organischen Substanz unter Beigabe von Eisen-I-sulfat die Sulfidfällung in schwach ammoniakalischer Lösung mit Schwefelammon vorgenommen. Die Sulfide wurden mit dem Filter zusammen verascht, das gebildete Thallium-I-oxyd, Tl_2O, das im Gegensatz zu anderen Schwermetalloxyden in Wasser löslich ist, aus der Asche mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen und schließlich mit Kaliumjodid als Thallium-I-jodid TlJ gefällt. Die Ergebnisse waren ihrer Einfachheit wegen qualitativ befriedigend zu nennen, quantitativ aber waren sie mangelhaft. Sie mußten durch Vergleichsfällungen korrigiert werden. Diese Methode für quantitative Zwecke auszubauen, sollte das erste Zie dieser Arbeit sein.

Das Studium der Fachliteratur zeigte eine große Anzahl von Bestimmungen auf, die es für unsere besonderen Zwecke zu sichten galt. Die meisten Arbeiten waren für den forensischen Gebrauch nicht berechnet und daher auch meist nicht geeignet.

Die vereinfachte Jodidmethode nach W. Lepper[36]) und die Arbeit von Bodnár und Terényi[37]) sind auf die Bestimmung des Thalliumgehaltes in Zeliopräparaten zugeschnitten und für Mikrobestimmungen nicht recht geeignet. Dagegen schien die Methode von Goroncy und Berg[38]) trotz einer gewissen Umständlichkeit brauchbar zu sein. Goroncy und Berg schließen das Material nach Denigès mit Salpetersäure unter späterem Zusatz von Schwefelsäure auf, reduzieren mit Natriumsulfit und fällen in schwach schwefelsaurer Lösung mit Ammonazetat sämtliche hydrolytisch spaltbaren Metallsalze in Form ihrer Hydroxyde. Die Hauptmenge des Thalliums geht in das Filtrat über. Um jedoch das gesamte Thallium zu erfassen, nehmen sie eine Umfällung des Niederschlags vor. Die vereinigten Filtrate werden eingeengt und dann mit Kaliumjodid das Thallium als Thallium-

35) Stock, Ztschr. f. angew. Chemie 44, 1931, S. 200—206.
36) Ztschr. anal. Chemie 79, S. 321—24.
37) Ztschr. anal. Chemie 69, S. 29—36.
38) Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin, 1933, Bd. 20, S. 222.

l-jodid gefällt. Hierbei können auch Blei und Kupfer als Blei-2-jodid und Kupfer-1-jodid ausfallen, während das Quecksilber-Ion bei genügendem Überschuß des Fällungsmittels in Lösung bleibt. Nach 24 stdg. Stehen wird zentrifugiert, das Zentrifugat nach Waschen mit kaltem jodkaliumhaltigem Wasser mit n/10 Natriumthiosulfatlösung behandelt. Hierbei gehen die Jodide von Blei und Kupfer in Lösung als komplexe Thiosulfate, während das Thallium-1-jodid unverändert bestehen bleibt.

Zunächst galt es, die günstigste Art der Zerstörung der organischen Substanz zu finden. Für gerichtliche Zwecke war besonders Fleisch als Material anzunehmen. Von den Autoren werden die verschiedensten Methoden empfohlen. Als für uns praktisch anzusprechen, schienen nur die Kaliumchlorat-Salzsäurezerstörung nach Fresenius und Babo und die Salpetersäure-Schwefelsäurezerstörung nach Denigès zu sein.

Um die günstigste dieser beiden Methoden auszuproben und um die im Würzburger Institut übliche Sulfidfällung und die Methode nach Goroncy und Berg, l. c. praktisch durchzuführen, wurde eine Reihe von Versuchen angesetzt. Hierbei sollte zuerst mit dem Nachweis von 10 mg Thallium nach Zerstörung von 70 g Hackfleisch begonnen werden. Zur Vergiftung des Fleisches wurde das verhältnismäßig leicht lösliche Thallium-1-Nitrat benutzt, von dem eine Standardlösung hergestellt wurde. In 10 ccm dieser Thallium-1-Nitratlösung waren 10,02 mg Thallium enthalten. Eine Reihe von Versuchen mit je 70 g Hackfleisch und 10 ccm Standardlösung wurde paarweise nach Fresenius und Babo und nach Denigès angestellt.

Nach der Zerstörung der Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure wurde die saure Lösung zur Reinigung von gelösten organischen Substanzen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Diese Reinigung ist nur zulässig, wenn kein Arsen-, Antimon- oder Kupfer-Ion zugegen ist. In diesem Falle wird das Thallium mit ausgefällt[39]). Der auf 5 ccm eingeengte wässerige Auszug der geglühten Sulfide ergab nach der Fällung mit Kaliumjodid 0,0055 Thallium-1-jodid, entspr. 3,393 mg Thall. Ein Kontrollversuch ergab 0,005239 g Thallium-1-jodid, entspr. 3,232 mg Thall. Die Werte waren schlecht, sie ergaben nur eine Ausbeute von rund 30%. Lösungsversuche der mit Wasser ausgezogenen

39) Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 17. Aufl. S. 241.

Asche in 1%iger Schwefelsäure und in 15%iger Essigsäure hatten kein Ergebnis, es konnte kein Thallium mehr in Lösung gebracht werden

Die etwas längere Zeit in Anspruch nehmende Zerstörung nach Denigès mit Salpeter- und Schwefelsäure lieferte nach der Mineralisierung eine völlige klare Lösung, die weitgehend eingeengt werden konnte. Hierbeit wurden nach der Sulfidfällungsmethode 0.0065 g Thallium-1-jodid entsprechend 4.01 mg Thallium, = 40% der Einwage gefunden.

Die zweite nach Denigès zerstörte Substanz wurde nach dem Verfahren von Goroncy-Berg l. c. untersucht. Hierbei konnten nach einiger Übung Ausbeuten von 94—96% gefunden werden.

Zu den vorstehend angeführten 4 grundlegenden Versuchen ist nach den gemachten Erfahrungen folgendes zu sagen:

1. Die bei weitem günstigste Zerstörungsart für Thalliumuntersuchungen ist die nach Denigès. Sie dauert zwar länger als die Kaliumchlorat-Salzsäurezerstörung, gestattet aber mit ihrer restlosen Mineralisierung das Einengen der gelösten Substanz auf ein Minimum. Dies ist für das analytische Arbeiten mit sehr kleinen Mengen eine Grundbedingung.

2. Bei der Thallium-1-jodidbestimmung muß mit der relativ großen Löslichkeit des Thalliums-1-jodides in Wasser gerechnet werden. Die Angaben der Autoren gehen hier weit auseinander. Die Löslichkeit des Thallium-1-jodides in Wasser beträgt nach

Long[40])	1 : 17000
Crookes[41])	1 : 4453 bei 17,2°
Hebberling[41])	1 : 11676 bei 16°
Werther[41])	1 : 20000 bei 13,5°
Kohlrausch und[42]) Böttger etwa	1 : 18000 bei 18° (56 mg/Ltr.)

Welche Schwierigkeiten hierdurch entstehen, werden die später folgenden Versuche mit noch kleineren Mengen Thallium zeigen.

3. Die Veraschung des Sulfidniederschlages muß sofort nach der

40) Long, Ztschr. anal. Chemie, 30 (1891), S. 342.
41) Gmelin, Handb. d. anorg. Chemie, IV/I S. 439.
42) Ztschr. f. Physik. Chem. 50 (1904), S. 385; Ztschr. f. Physik. Chem. 46 (1903), S. 602.

Filtration geschehen, ebenso wie die Weiterverarbeitung der Asche, damit eine etwaige Oxydation des Thallium-1-oxyds zu Thallium-3-oxyd verhindert wird. Zur Veraschung des Filters bei möglichst niederer Temperatur verhilft ein Nachspülen des Sulfidniederschlages mit wenig Alkohol.

Die Ergebnisse der Veraschungsmethode nach vorhergegangener Eisen- und Thalliumsulfidfällung sind unzureichend. Welche Ursachen sind hier nun maßgebend? Verflüchtigt sich ein Teil des Thalliums beim Veraschen? Wird hierbei unlösliches Thallium-3-oxid gebildet? Verbindet sich das Thallium beim Veraschen mit dem Eisen zu spinellähnlichen Gebilden, die unlöslich sind? Spinelle nennt man im regulären System kristallisierende unlösliche Metaluminate. Der eigentliche Spinell ist das Magnesiumaluminat, $Mg\,(AlO_2)_2$. Entsprechende isomorphe Verbindungen sind der Chromit $Fe\,(CrO_2)_2$ und der Magnetit, $Fe\,(FeO_2)_2$. Da beim Glühen zweier Metalloxyde künstliche Spinelle entstehen können[43]), wäre die Möglichkeit einer derartigen Bindung zwischen Eisen und Thallium, „$Fe\,(TlO_2)_2$ oder $FeO \cdot Tl_2O_3$“ gegeben. Einen weiteren Hemmungsgrund könnten die im tierischen Organismus vorkommenden Phosphate bilden.

Der geglühte Rückstand der Sulfide zeigte nach seinem Auszug mit kochendem Wasser und mit Säuren im Spektroskop das Vorhandensein von viel Thallium mit der starken langanhaltenden charakteristischen Linie an. Hiermit entfiel die Möglichkeit der Verflüchtigung des Thalliums beim Erhitzen.

Um nun festzustellen, ob Rückstände des tierischen Organismus an der festen Bindung des Thalliums in der Asche beteiligt sind, wurden zwei Probeversuche ohne organische Substanz angestellt. Hierbei konnten aus der Asche des Eisen-Thalliumsulfids 91—96% des Thalliums wiedergefunden werden. Dies Ergebnis beweist: 1. daß tatsächlich die Fehlerquelle trotz der Mineralisierung im Fleisch zu suchen ist, 2. daß eine Spinellbildung mit Eisen nicht stattgefunden haben kann. In der mit heißem Wasser ausgezogenen Asche war spektroskopisch kein Thallium festzustellen. Da somit das Eisen als Hinderungsgrund nicht in Frage kommt, mußte ein Aschebestandteil des Fleisches die Schuld an den Fehlergebnissen tragen. Hierbei konnte nur die Phosphorsäure in Betracht gezogen werden. Fleisch liefert im Durchschnitt 0.8 bis

43) Smith-D'ans, Anorgan. Chemie, 6. Aufl., S. 627.

1,8% Asche, die vorwiegend aus Phosphaten besteht[44]). Daher wurden nun wiederum Versuche mit Thallium ohne Fleisch, dafür aber unter Zusatz von je 0,1 g primären Calciumphosphats angesetzt. Es dürften etwa 0,1 g primäres Phosphat den 70 g angewandtem Hackfleisch entsprechen. Bei diesem Versuch zeigte sich tatsächlich das Phosphat als Hinderungsgrund. Es wurde nur eine Ausbeute von 11% Thallium erzielt. Die ausgezogene Asche zeigte in ihrem Spektrum eine sehr starke lang anhaltende Thalliumlinie.

Hier liegt nun die Vermutung nahe, daß sich beim Glühen aus dem Phosphat mit dem Thalliumoxyd das schwer lösliche Thalliummetaphosphat, $TlPO_3$, oder ein Gemisch zwischen Meta- und Pyrophosphat $Tl_4P_2O_7$, gebildet hat[45]). Thalliumpyrophosphat allein ist in Wasser leicht löslich. Vielleicht haben sich auch Eisenphospate gebildet, die das Thallium eingeschlossen halten. In Säuren müßte eine Lösung allerdings zu erzielen sein. Die Frage nach dem Grund der Behinderung der Bestimmung durch Phosphate muß offen bleiben.

Die bisher angestellten Versuche hatten wohl Erkenntnisse, aber keine Erfolge gezeigt. Die Methode von Goroncy-Berg, l. c. hat neben einer gewissen Umständlichkeit den Nachteil, daß Thalliummengen von 1 mg schlecht gewichtsanalytisch nachzuweisen sind. Denn durch das notwendige Einengen auf wenige ccm werden die Konzentrationen der Salze zu groß, und es erfolgt Auskristallisation der Ammonsalze. Berg, l. c. gibt als unterste Grenze der Empfindlichkeit seiner Thallium-1-jodidbestimmung auf nephelometrischem Wege 18 γ an.

Im Folgenden sollte daher nun die Auffindung einer besseren Methode angestrebt werden. Die Japaner Isaburo Wada und Raizo Ishii behandelten in zwei Veröffentlichungen die Trennung des Thalliums als 3-Bromid von anderen Metallen, auch von Eisen, mittels Aetherextraktion[46]). Die vorteilhafteste quantitative Extraktion sollte aus einer Lösung in 1/n Bromwasserstoffsäure vor sich gehen. Weitere Angaben fehlen im Zentralblatt. Die Möglichkeit, das Thallium auf diese Weise von Eisen restlos zu befreien, würde einen großen Fortschritt bedeuten. Nach eingehenden Versuchen, die die Zuverlässigkeit der Trennung von Eisen erbrachten, wurde für die Aetherextraktion der Weg der Perforation gewählt.

---

44) Bömer-Juckenack-Tillmanss III, Tierische Lebensmittel, S. 661.
45) Gmelin-Kraut IV/I, S. 444.

Zunächst sollte der geglühte Niederschlag des Thallium-Eisensulfids nach dieser Methode behandelt werden. Der Sulfidniederschlag war aus einer nach Denigès zerstörten Substanz hergestellt worden. Nach der Veraschung wurde er mit Bromwasserstoffsäure mehrmals ausgekocht. Zur restlosen Überführung des Thallium-1-Bromids in das Thallium-3-Bromid wurde dabei frisches Bromwasser im Überschuß zugesetzt. Aus der 1/n Bromwasserstoffsäure wurde nun durch Perforation mit Aether das Thallium-3-Bromid extrahiert. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb eine unlösliche dunkel gefärbte Haut, die die Ergebnisse der Bestimmung beeinträchtigte. Nach Behandlung des Rückstandes mit heißem schwefelsaurem Wasser wurde das 3-wertige Thallium mit einigen Tropfen wässeriger schwefliger Säure reduziert. Reduziert man nicht, so bildet sich beim Versetzen mit Kaliumjodid Thallium-3-jodid, das nicht beständig ist und in Thallium-1-jodid und Jod zerfällt.

$$Tl\,Br_3 + 3\,KJ \rightarrow Tl\,J_3 + 3\,KBr$$
$$\downarrow$$
$$TlJ + J_2$$

Die Ausbeute an Thallium ergab folgende Werte:

Gegeben:		10,02 mg Thallium
Gefunden:	0,0108 g TlJ entspr.	6,66 mg Thallium
Kontrollvers.:	0,0116 g TlJ entspr.	7,156 mg Thallium
	= 66% — 71%	

Die Werte sind nicht befriedigend, wenngleich sie auch doppelt so groß wie die des Wasserauszuges aus den veraschten Sulfiden sind. Die mit Bromwasserstoff und Brom ausgezogenen, geglühten Sulfide ergaben im Spektroskop untersucht noch eine deutliche Thalliumlinie. Ebenso verhielt es sich mit den abfiltrierten, unlöslichen Häuten des Aetherrückstandes, deren Untersuchung eine starke Thalliumlinie ergab. Die Bromwasserstoffsäure bewirkte also eine bessere, wenn auch nicht ausreichende Lösung des Thalliums aus den veraschten Sulfiden. Um dies nochmals zu bestätigen, wurde der schon mit Wasser ausgezogene Glührückstand des künstlich mit primärem Calciumphosphat versetzten Versuches, s. S. 33, mit Bromwasserstoffsäure ausgezogen.

46) C. 1934, I, S. 3890 und C. 1934/II, S. 2557. (Soc. Pap. Inst. physic. chem. Res. 24, 135—48. Juni 1934).

Dann nahm ich die Perforation der 1-n Bromwasserstoffsäure vor und bestimmte das Thallium als Thallium1-jodid.

Gegeben:	10,02 mg Thallium
Davon waren durch Wasserauszug im Versuch S. 33	
schon gefunden worden	1,17 mg Thallium
neu gefunden	7,71 mg Thallium
	= 8,88 mg Thallium

Der Gesamtwert des gefundenen Thalliums beträgt also 88%. Auch bei diesem Versuche blieben thalliumhaltige, ungelöste, amorphe Häute zurück. Sie schienen organischen Ursprungs zu sein, ließen sich aber trotz Behandlung mit Salpeter- und Schwefelsäure nicht ganz zerstören. Der verwandte Aether war rückstandsfrei. Es könnte sich hierbei um aus dem Kork extrahierte Substanzen handeln, denn anders war der Zutritt organischer Stoffe undenkbar.

Bei einem weiteren Versuche wurde nicht der Glührückstand der Sulfide, sondern die klare, stark eingeengte Lösung der nach Denigès zerstörten Fleischmasse direkt mit Bromwasserstoffsäure und Bromwasser behandelt. Dieser Weg schien uns kürzer und bequemer zu sein. Es entfällt hierbei der ganze Gang der Fällung mit Ammonsulfid, die langwierige Filtration und das Glühen der Sulfide. Nach der Perforation mit Aether ergab die Jodidfällung bei

gegebener Menge von	10,02 mg Thallium
nur	7,21 mg Thallium
	= *72% Ausbeute.*

Die wiederum vorhandenen amorphen, hautartigen Rückstände enthielten viel Thallium.

Um nun den Kork als etwaige Fehlerquelle auszuschalten, wurde ein gleicher Versuch mit einem Glasschliffperforator durchgeführt. Der Rückstand des abdestillierten Aethers zeigte schöne Kristallnadelbüschel von Thallium-3-Bromid und nur sehr kleine, braune anscheinend auch organische Reste.

Das Ergebnis der Jodidbestimmung war gut.

Gegeben	10,02 mg Thallium
Gefunden	9,62 mg Thallium

= *96% Ausbeute.*

Mit dieser exakten Methode wurden nun Bestimmungen mit 1 mg Thallium als Einwage zufriedenstellend ausgeführt. Bei Mengen von 1 mg Thallium machte sich aber nun die relativ große Löslichkeit des Thallium-1-jodids recht unangenehm bemerkbar. Hier zeigten sich je nach den Bedingungen des Auswaschens Über-oder Unterwerte. Versuche, mit thallium-1-jodidgesättigtem Wasser zu waschen, lehrten folgendes:

Solange im Wägekörper nur noch eine Spur Kaliumjodid vorhanden ist, fällt aus dem mit Thallium-1-jodid gesättigten Wasser naturgemäß Thallium-1-jodid aus und vermehrt den Wägekörper. Daß eine Auffindung des Punktes im Wägekörper, der gerade kaliumjodidfrei geworden ist, nicht genau möglich ist, bestätigte eine Anzahl von Versuchen, die eine Norm der Waschung des Thallium-1-jodids im allgemeinen und speziell für vorliegende Mengen der Größenordnung 1 mg finden sollte. Es erwies sich, daß die Löslichkeit des Thallium-1-jodids nicht nur von der Waschflüssigkeit und ihrer Menge allein, sondern auch von der Saugdauer und der Saugstärke abhängt. Das sind drei Faktoren, die bei Bestimmungen von 1 mg Thallium schwer ins Gewicht fallen. Sie werden stets dafür verantwortlich sein, daß die Waschung und mit ihr die Bestimmung des Thallium-1-jodids bei diesen kleinen Substanzmengen in gewissem Maße unkontrollierbar ist. Nachstehende Tabelle wird ein Bild hiervon geben. Sie zeigt ein Schema von mit größter Sorgfalt ausgeführten Waschungen des Thallium-1-jodids mit verschiedenen Flüssigkeiten und Mengen.

Bei Mengen von 1 mg Thallium hat sich bei mäßigem Saugen ein Nachspülen mit 5—6 ccm 6%iger Kaliumjodidlösung und darauf mit 4—5 ccm reinem Wasser bewährt.

Wägekörper Thallium-1-jodid gr.	Waschflüssigkeit	Menge	Gewaschenes Thallium-1-jodid gr.
0,0125	8%ig KJ-Lösung	8 ccm	0,0120
—	+ 80%ig Aceton	4 ccm	
0,0120	80% Aceton	4 ccm	0,0116
0,0116	8%ig KJ-Lösung	6 ccm	0,0133 (KJ)*)
0,0133 (KJ)*)	H_2O	7 ccm	0,0116
0,0116	H_2O	7 ccm	0,0110
0,0110	H_2O	7 ccm	0,0106
0,0106	H_2O + 2 Tropfen 30%ig Essigsäure	3 ccm	0,0104
0,0104	n/10 $Na_2S_2O_3$ 0,1 g KJ enthaltend	2 ccm	0,0121 (KJ)
0,0121	H_2O	7 ccm	0,0100
0,0100	6%ige KJ-Lösung TlJ-gestätigt H_2O	4 ccm 6 ccm	0,0099
0,0019	6%ige KJ-Lösung n/10 $Na_2S_2O_3$ 80%ig Aceton	5 ccm 3 ccm 4 ccm	0,0009

Barteczko[47]) zieht Wasser dem Aceton vor, weil Aceton angeblich eine kolloide Lösung des Thallium-1-jodids begünstigt. Bei den vorhergehenden Untersuchungen wurde eine Halbmikrowage benutzt, die 100stel Milligramme zu wägen gestattet. Wegen einer evtl. Inkonstanz der verwendeten Glasfilter dürften die angegebenen Hundertstelmilligramme vielleicht nicht immer vollkommen zutreffend sein. Bei der Verwendung von 1 mg Thallium kann ein Wägefehler von wenigen Hundertstelmilligrammen schon einen Fehlbetrag um mehr als 1% ausmachen. Deshalb wird später noch für diese Fälle auf maßanalytische Methoden zurückgegriffen werden.

Im Folgenden soll kurz auf die Möglichkeit einer größeren Vereinfachung der Thalliumisolierung aus der zerstörten Substanz eingegangen werden. Es sollte die Sulfidfällung und die Aetherperforation der Bromwasserstoffsäurelösung in Wegfall kommen. Eingehend wurde nun die Möglichkeit geprüft, das Thallium direkt aus der eingeengten Lösung der zerstörten Fleischmasse durch Kaliumjodid direkt

*) Durch Kaliumjodid vermehrter Wägekörper des Thallium-1-jodids.

47) Dissertation, Bern, 1909, S. 24; Ztschr. anorgan. Chemie 61, 1908, S. 238.

zu fällen. Das im Organismus immer vorhandene Kupfer und vielleicht enthaltene Blei fallen dann als Kupfer-1-jodid und Blei-2-jodid mit. Zweiwertiges Eisen bleibt in Lösung und stört nicht. Wie von Berg, l. c. vorgeschlagen, könnte dann das Kupfer-1-jodid und das Blei-2-jodid mit n/10 Natriumthiosulfatlösung herausgelöst werden. Praktisch stellen sich aber der Bestimmung sehr kleiner Mengen einige Hindernisse in den Weg. Das Thallium-1-jodid ist nämlich in n/10 Thiosulfatlösung nach unseren Erfahrungen im beschränkten Maße löslich. Die Herauslösung des Kupfer- und Bleijodides aus dem Jodidgemisch auf dem Glasfiltertigel mit n/10 Natriumthiosulfatlösung ist deswegen nicht zu empfehlen.

Die oben mehrmals erwähnten Mängel und eine gewisse zeitraubende Umständlichkeit der Thallium-1-jodid-Bestimmung ließen uns nun nach einer geeigneteren, einfachen, maßanalytischen Bestimmung suchen. Die Literatur weist eine große Anzahl solcher Methoden auf. Als alleinpassend erschienen uns nur eine jodometrische nach Reszö Fridli[48]) und eine oxydimetrische Bestimmung[49]) zu sein.

Nach Reszö Fridli ist hier die jodometrische Bestimmung in Gegenwart von Eisen-3-Ion möglich. Das Eisen wird durch Zusatz von Phosphorsäure maskiert. Falls die zu bestimmende Lösung Thallium in einwertiger Form enthält, wird es mit Bromwasser oxydiert und das überschüssige Brom mit einigen Tropfen 5%iger Phenollösung gebunden. Nach Zugabe von sekundärem Natriumphosphat und Ansäuern mit Phosphorsäure wird Kaliumjodid zugegeben. Das freiwerdende Jod wird dann mit n/100 Natriumthiosulfatlösung titriert.

$$TlBr_3 + 3\ KJ \rightarrow TlJ_3 + 3\ KBr$$
$$TlJ_3 \rightarrow TlJ + J_2$$

In vielen parallel und verschieden gelagerten Versuchen bemühte ich mich um die Auswertung dieser sehr einleuchtenden Bestimmung. Es wurden hiernach einfache Thallium-1-Salzlösungen, wässerige Auszüge der Glührückstände von thalliumhaltigen Sulfidfällungen und die gelösten Aetherrückstände der Perforationen von thalliumhaltigen Bromwasserstofflösungen titriert. Stets sofort oder bald nach Beginn der Tritration des ausgeschiedenen Jods wurde die Jodfarbe teilweise oder völlig von einer schwarzen supendierten Fällung verdeckt und

48) C. 1930, I, S. 3470 (Original ungarisch).
49) Schmidt, anorganische Chemie, Bd. I, S. 1064 (1933).

der Umschlagspunkt ganz oder nur sehr ungenau sichtbar. Es handelt sich hierbei um eine teilweise Adsorption des Jodes durch das mit sehr großer Oberfläche nach und nach ausfallende Kalium-1-jodid. Die Aufnahme des Jodes mit Chloroform konnte ebenfalls hierbei keinen klaren Umschlagspunkt sichtbar machen.

Mit gutem Erfolg dagegen wurde die Oxydation des einwertigen Thalliums zum dreiwertigen mit Kaliumbromat angewandt[49]).

$$KBrO_3 + 3\,TlCl + 6\,HCl \rightarrow 3\,TlCl_3 + KBr + 3\,H_2O$$

Die Lösung des Thallium-1-salzes wird mit Salzsäure versetzt, bis sie 5% Chlorwasserstoff enthält. Nach dem Erwärmen auf 50° wird mit Methylorange versetzt und vorsichtig mit n/100 Kaliumbromatlösung auf Verschwinden der Rotfärbung titriert. Nach einer Reihe von Probeversuchen zur Einübung wurden mit kleinsten Thalliummengen ausgezeichnete Werte erzielt.

Gegeben	1,002 mg Thallium
1. Gefunden	1,01 mg Thallium
2. Gefunden	1,022 mg Thallium

das sind 0,8—2% Fehler.

Wie diese Versuche erweisen, ist diese Art der Bestimmung gerade für Werte von Milligrammen Thallium äußerst brauchbar. Zu beachten ist nur, daß genügend langsam titriert wird, daß die Lösung nicht kalt wird und daß die Mikrobürette möglichst nur Tropfen von 0,01 ccm abgibt. Falls nun erheblich kleinere Thalliummengen vorliegen sollten, kann das durch Aetherperforation einwandfrei und quantitativ isolierte Thallium, das in Lösung auf wenige Tropfen eingeengt werden kann, vorteilhafter als bisher auf nephelometrischem und auch auf spektographischem Wege nachgewiesen werden.

Es ergab sich nun die Gelegenheit, obiges Verfahren in einem echten forensischen Falle zu erproben.

Eine Verkäuferin, D., 17 Jahre alt, hatte in selbstmörderischer Absicht nach eigener Angabe an einem Abend eine Tube Rattengift eingenommen. Da die gewünschte prompte Wirkung ausblieb, nahm sie am anderen Morgen den Inhalt einer zweiten Tube zu sich. Die Tuben hatte sie sich in einer Drogerie besorgt. Die Krankheitserscheinungen ließen typisch auf eine Thalliumvergiftung schließen. Das

Gift kann nur Zeliopaste gewesen sein[50]). Nach 19 Tagen starb das Mädchen in einer Klinik.

Es wurde mir freundlicherweise Leber, Niere und Galle, im August 1936 in Alkohol konserviert, zur Verfügung gestellt. Das Material war demnach zur Zeit der Untersuchung etwa 9 Monate alt. Das Gewicht der Leber, angegeben mit 199 g, betrug nachgewogen nur 93 g, das Gewicht der Niere war mit 154 g angegeben und betrug nur 123,5 g. Hier kann der Alkohol der Leber und der Niere beträchtliche Mengen Wasser entzogen haben.

Es wurde nach unserem Verfahren gefunden in:

93 g Leber (199 g)	1,275 mg Thallium
123,5 g Niere (154 g)	1,083 mg Thallium
5,9 ccm Galle	0,133 mg Thallium
	2,491 mg Thallium.

Reszö Fridli[51]) gibt die Untersuchungsergebnisse für Leber und Niere in einem ähnlichen Falle an.

Hier hatte ein Lehrjunge 100 ccm einer für ihn zu äußerlichem Gebrauch zur Enthaarung bestimmten 2,5%igen Thalliumacetatlösung teelöffelweise eingenommen. Nach zwei Tagen klagte er über Unwohlsein, weitere 2 Tage später schon trat der Tod ein.

In 98 g Niere wurden gefunden	1,6 mg Thallium
in 100 g Leber wurden gefunden	3.3 mg Thallium.

Es kann in diesem letzteren Falle der Einnahme des völlig gelösten Thalliumsalzes und späten Erkennung der Vergiftung die Möglichkeit einer größeren Resorption des Thalliums durch die Organe bestehen. In der Literatur sind bisher keine Angaben dafür vorhanden, in welcher Höchstmenge Thallium in den einzelnen Organen bei Vergiftungsfällen vorhanden sein oder gespeichert werden kann (Kumulation).

Versuchsteil.

1. Zerstörung nach Fresenius-Babo mit Kaliumchlorat und Salzsäure.

Die Zerstörung wird in einem Erlenmeyerkolben von 750 ccm Inhalt vorgenommen. Zu den 70 g vergiftetem Hackfleisch fügt man

50) 2 Tuben Zeliopaste enthalten nach Haberda 1,7 g Tl_2SO_4.
51) Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin, Bd. 5, 1930, S. 488.

45 ccm konz. Salzsäure und 1 g Kaliumchlorat in Substanz zu. Der Kolben wird mit einem Steigerohr verschlossen und etwa 6 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Jedesmal nach Aufhören der Chlorentwicklung muß in kleinen Anteilen 0,2—0,3 g Kaliumchlorat zugefügt werden, bis das Gemisch heller wird und die Substanz als zerstört anzusehen ist. Nach dem Erkalten wird das Fett abfiltriert und mit 50 ccm heißem Wasser nachgewaschen. Das Waschwasser wird mit dem Filtrat vereinigt und 30 Minuten lang H_2S eingeleitet. Nach 2 Std. Stehen wird filtriert.

Thallium- und Eisensulfidfällung.

Das Filtrat wird nun erhitzt, 0.25 g Eisen-2-sulfat werden hinzugefügt, dann wird ammoniakalisch gemacht und im Überschuß mit Schwefelammon das Eisen mit dem Thallium gefällt. Nach einigem Stehen sammelt man den Niederschlag auf einem aschefreien Filter und wäscht mit Wasser und Alkohol. Dann wird Filter und Niederschlag vorsichtig in einer Quarzschale verascht.

Thallium-1-jodidbestimmung.

Die Asche wird nun viermal mit je 8 ccm Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden in einem Becherglas auf 5 ccm eingeengt und mit etwa 0.6 g Kaliumjodid versetzt. Nach anfänglich gelber Trübung fällt nach einiger Zeit das Thallium-1-jodid goldgelb aus. Beim leichten Erwärmen auf dem Wasserbad ballt sich der Niederschlag zusammen, und die darüberstehende Flüssigkeit wird klar. Nach 12-stündigem Stehen wird der Niederschlag durch ein 2 ccm großes Schott-Glasfilter G4 abgesaugt, mit 8 ccm 6%iger Kaliumjodidlösung, der einige Tropfen 30%ige Essigsäure zugesetzt waren, daraufhin mit 6 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$-lösung und 5 ccm 80%igen Aceton gewaschen[52]). Nach Trocknen bei 110° zur Gewichtskonstanz wurde gewogen.

Gegeben	10,02 mg	Thallium
1. Versuch 0,0055 g TlJ entspr.	3,393 „	„
2. Versuch 0,0052 g TlJ „	3,232 „	„

= 30% Ausbeute.

52) Angabe der Waschflüssigkeit nach Lepper, variiert. Ztschr. analyt. Chemie, Bd. 79, S. 321—24.

2. Zerstörung nach Denigès mit Salpetersäure-Schwefelsäure.

Zu der in einem 750 ccm fassenden Kjeldahlkolben befindlichen vergifteten Fleischmasse wurden 40 ccm 25%ige Salpetersäure und 20 ccm Wasser gegeben. Bei öfterem Durchschütteln blieb das Gemisch 2 Std. lang stehen und wurde dann über kleiner Flamme etwa 4 Std. zum Sieden erhitzt. Jetzt war eine ziemlich klare Lösung eingetreten, von der nach Erkalten das Fett als gelber Kuchen abfiltriert werden konnte. Der Fettkuchen wurde 2 mal mit salpetersaurem Wasser heiß ausgewaschen. Zur vereinigten Lösung wurden jetzt 10 ccm konz. Schwefelsäure gegeben und im Kjeldahlkolben bei kleiner Flamme weiter erhitzt. Nach etwa 3 Std. Sieden trat Schwärzung ein, die durch tropfenweises Zugeben von Salpetersäure beseitigt wurde. Da die Schwärzung sich dauernd wiederholte, mußten nach und nach noch 25 ccm Salpetersäure zugefügt werden. Als die Lösung, inzwischen auf etwa 10 ccm eingedampft, fast weißlich farblos war, wurde sie mit wenig Wasser in eine Quarzschale gespült und darin zu einem sirupzähen Rest vorsichtig eingeengt.

Thallium- und Eisensulfidfällung.

Der Rest der Zerstörung wurde unter Erhitzen mit 100 ccm Wasser aufgenommen, mit 0,25 g Ferrosulfat versetzt, schwach ammoniakalisch gemacht und mit Schwefelammon gefällt.

Thallium-1-jodid-bestimmung.

Die Veraschung des Sulfidniederschlags und die Thallium-1-jodidfällung geschah genau, wie oben beschrieben.

Gegeben	10,02 mg Thallium
Gefunden 0,0065 g TlJ entspr.	4,01 „ „

= 40% Ausbeute.

Bestimmungsverfahren nach Goroncy-Berg, l. c.

Eine nach Denigès zerstörte Substanz wurde aus der Quarzschale mit 5 ccm 15%iger Schwefelsäure und 10 ccm Wasser unter Erhitzen gelöst und auf 30 ccm verdünnt. Zur Reduktion wurden an Stelle von Natriumsulfit einige Tropfen wässeriger H_2SO_3 zugesetzt, und das

Ganze solange erhitzt, bis SO_2 mit Kaliumjodatstärkepapier nicht mehr nachzuweisen war. Darauf wurden 0,2 g Ammonacetat zugefügt und nach Aufkochen filtriert.

Zur Umfällung löst man den Niederschlag in 15 ccm schwefelsaurem Wasser, macht schwach ammoniakalisch, säuert wiederum an und kocht mit 0,2 g Ammonazetat auf. Die vereinigten Filtrate werden möglichst weit eingedampft. Bei 10—15 ccm beginnt schon die Gefahr der Auskristallisation der Ammonsalze.

Dann wird die Lösung mit etwa 0,6 g KJ versetzt. Die kräftige Ausfällung von Thallium-1-jodid läßt man 14 Std. absetzen und filtriert dann durch einen kleinen Glassintertiegel. Die Nachspülung wird mit 7 ccm 6%iger Kaliumjodidlösung, der einige Tropfen 30%ige Essigsäure zugesetzt sind, mit 6 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$-lösung und zuletzt mit 8 ccm 80%igem Aceton vorgenommen. Bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergab sich bei Anwendung von

		10,02 mg Thallium
eine Ausbeute von	0,0153 g TlJ entspr.	9,4 „ „
2. Versuch	0,0157 g „ „	9,685 „ „

Thallium-1-jodidbestimmung nach der Sulfidveraschungsmethode ohne organische Substanz.

10,02 mg Thallium wurden in einer Lösung mit 65 g Wasser mit 5 ccm 15%iger Schwefelsäure und 0,25 g Ferrosulfat versetzt. Die Weiterbehandlung erfolgte genau wie bei den vorhergehenden Sulfidfällungen.

Gegeben		10,02 mg Thallium
1. Versuch	0,0149 g TlJ entspr.	9,192 „ „
2. Versuch	0,0157 g „ „	9,685 „ „

Thallium-1-jodidbestimmung nach der Sulfidveraschungsmethode unter Zusatz von $Ca(H_2PO_4)_2$.

10,02 mg Thallium wurden unter Zusatz von 0,1 g $Ca(H_2PO_4)_2$ genau wie vorher bestimmt.

Ausbeute: 0,0019 g TlJ entspr. 1,172 mg Tl = *11%*.

Aetherperforation eines veraschten Sulfidniederschlages und Thalliumjodidbestimmung.

Von einer nach Denigès zerstörten Substanz mit 10,02 mg Thallium wurde wie bisher die Sulfidfällung und Veraschung vorgenommen. In einer Quarzschale wurde die Asche mit 10 ccm 2 n-Bromwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Tropfen frischen Bromwassers gekocht und abfiltriert. Darauf wurde noch dreimal mit je 5 ccm 2/n Bromwasserstoffsäure kochend ausgezogen und dann die vereinte Lösung des Thallium-3-bromids auf 1/normal verdünnt. In einem einfachen Perforator mit seitlichem Ansatz und Korkverschluß wurde nun die Lösung 8 Std. lang mit 50 ccm reinem Aether perforiert. Nach Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein schwärzlicher trockener Rückstand, der den Boden des Kolbens als Haut überzog. Der Rückstand wurde mit 1 ccm 15%iger Schwefelsäure und 30 ccm Wasser zur Lösung erhitzt. Die Haut schwamm ungelöst als wahrscheinlich organische, amorphe Substanz auf der Flüssigkeit. Das auf 10 ccm eingedampfte Filtrat wurde zuerst mit einigen Tropfen schwefliger Säure reduziert und dann mit KJ gefällt.

Gegeben		10,02 mg Thallium
1. Versuch	0,0108 g TlJ entspr.	6,66 „ „
2. Versuch	0,0116 g „ „	7,156 „ „

= 66—71% Ausbeute.

Direkte Behandlung der zerstörten Substanz mit Bromwasserstoffsäure. Aetherperforation und Jodidfällung.

Die klare zerstörte Lösung der Fleischmasse wurde zur Sirupdicke eingedampft, mit 2/n HBr gekocht, auf 1/normal verdünnt und wie üblich perforiert. Die Bildung der unlöslichen Haut im Aetherrückstand blieb dieselbe. Ihr Spektrum ergab eine starke Thalliumlinie. Die Thallium-1-jodidfällung wurde wie üblich vorgenommen.

Gegeben		10,02 mg Thallium
Gefunden	0,0117 g TlJ entspr.	7,213 „ „

= 72% Ausbeute.

Wiederholung desselben Versuches mit Glasschliffperforator.

Wie oben mehrmals beschrieben, wurde der Rückstand einer Fleischzerstörung nach Denigès mit 2/n HBr behandelt und die Lösung auf 1/normal verdünnt. Insgesamt 30 ccm n/1 HBr-Lösung wurden nun der 8-std. Perforation mit Aether in einem Glasschliffperforator unterworfen. Der Rückstand des abgedunsteten Aethers zeigte schöne Kristallnadelbüschel von $TlBr_3$ und nur winzige, schwach braun gefärbte, anscheinend organische Reste. Der gesamte Rückstand wurde mehrmals mit Wasser heiß aufgenommen und auf 10 ccm eingeengt. Die Fällung mit KJ wurde wie oben vorgenommen und weiter verarbeitet.

Gegeben		10,02 mg Thallium
Gefunden	0,0156 g TlJ entspr.	9,62 „ „

= 96% Ausbeute.

Wiederholung des vorigen Versuches mit 1 mg Thallium als Einwage.

a) Die Thallium-1-jodidfällung aus 3 ccm Lösung wurde mit 5 ccm 8%iger KJ-Lösung und 3 ccm Wasser gewaschen.

Gegeben		1,002 mg Thallium
Gefunden	0,00186 g TlJ entspr.	1,15 „ „

Der Wert ist zu hoch, deshalb wurde noch einmal mit 4 ccm Wasser nachgewaschen.

Gefunden	0,00143 g TlJ entspr.	0,882 mg Thallium

Der Wert ist zu niedrig.

b) Die Ausspülung und Waschung des abgesaugten Thallium-1-jodids erfolgte mit 5 ccm 6%iger KJ-Lösung, 0.5 ccm reinem Wasser und 5 ccm thallium-1-jodidhaltigem Wasser.

Gegeben		1,002 mg Thallium
Gefunden	0,002 g TlJ entspr.	1,23 „ „

Eine zweite Waschung mit 3 ccm Wasser

ergab	0,00157 g TlJ entspr.	0,97 mg Thallium

Ausbeute 97%.

Oxydimetrische Bestimmung des Thalliums mit Kaliumbromat.

Der Aetherrückstand einer zerstörten und mit Aether perforierten Substanz wurde in 15 ccm Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Bromwasser durch kurzes Kochen aufgelöst. Nach Entfernung des Broms mit 5%iger Phenollösung wurde dann mit einigen Tropfen wässeriger schwefliger Säure reduziert. Beim Einengen auf 1 ccm ging das überschüssige Schwefeldioxyd flüchtig, was eine Probe mit Kaliumjodatstärkepapier bewies.

Mit 2 ccm 15%iger Salzsäure und 3 ccm Wasser wurde die Lösung auf einen Gehalt von 5% HCl gebracht. Nach Erhitzen auf 50^0 und Zusatz von 1 Tropfen wässeriger Methylorangelösung wurde mit n/100 Kaliumbromatlösung auf Verschwinden der Rotfärbung titriert. Trotzdem gegen Ende der Titration langsamer zugetropft wurde, ergaben sich anfangs Überwerte von 15—20%.

Schließlich gab ich von der Ablesung 0.8 ccm der Feinbürette ab, nur alle 15 bis 20 Sekunden einen Tropfen n/100. $KBrO_3$-lösung von etwa 0,01 bis 0,02 ccm hinzu und erhielt nach Abzug des Ergebnisses einer Blindtitration folgenden recht befriedigenden Wert:

Hauptversuch: Verbrauchte ccm n/100. $KBrO_3$			1,06
Blindversuch	„	„ „ „	0,07
	Verbrauchte ccm n/100. $KBrO_3$		0,99
1 ccm n/100. $KBrO_3$-lösung entspricht		0,001022	g Tl
0,99 . 0,001022	„	1,01	mg Tl
Gegeben			1,002 mg Tl
Gefunden			1,010 mg Tl

0,8% Fehler.

Kontrollversuch:

Hauptversuch		1,07 ccm n/100. $KBrO_3$
Blindversuch		0,07 ccm n/100. $KBrO_3$
	wirklich verbraucht	1,00 ccm n/100. $KBrO_3$
1 ccm n/100 $KBrO_3$ entspricht genau		0,001022 g Tl
Gegeben		1,002 mg Tl
Gefunden		1,022 mg Tl

2% Fehler über Wert.

Zerstörung einer Leber, einer Niere und einer Galle und Bestimmung des Thalliumgehaltes.

Die Leber wurde in möglichst kleine Stücke zerschnitten und der in ihrem Gewebe befindliche Alkohol auf dem Wasserbad verdampft. Der zähflüssige braune Rückstand des für sich abgedampften Konservieralkohols wurde dann mit den Leberstücken in einem Kjeldahlkolben von 750 ccm Inhalt vereinigt und mit 60 ccm 25%iger Salpetersäure und 30 ccm Wasser versetzt. Zunächst trat starkes Schäumen auf. Nach 4stdg. Stehen wurde dann die Erhitzung mit kleiner Flamme begonnen. Es mußte 10 mal 8 Std. lang unter stetem Ersatz der Salpetersäure erhitzt werden. Dann erst war das Gemisch hinreichend klar, sodaß der Fettkuchen abfiltriert werden und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt werden konnte.

Merkwürdig erschien der sehr schnelle Zerfall des Gewebes im Gegensatz zu der sehr langsam vor sich gehenden Zerstörung des entstandenen Organschlammes.

Schließlich wurde die Schwefelsäure in einer Quarzschale abgeraucht und der braune krustige, von organischen Rückständen nicht ganz freie Rückstand mit insgesamt 20 ccm 2/n HBr aufgenommen. Nach Kochen mit überschüssigem Bromwasser wurden 20 ccm Wasser hinzugefügt und die trübe, braune 1/nHBr-lösung 8 Std. lang in einem Glasschliffperforator mit 50 ccm Aether perforiert. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde eine winzige Probe des gelblich-schmierigen, wasserlöslichen Rückstandes spektroskopisch geprüft. Es zeigte sich eine starke Thalliumlinie.

Der Rückstand der perforierten und eingedampften 1/n HBr-lösung war im Spektroskop thalliumfrei.

Der thalliumhaltige Aetherrückstand wurde nun in 30 ccm Wasser gelöst und mit einigen Tropfen schwefliger Säure reduziert. Nach dem Einengen auf 4 ccm wurde mit Wasser auf 8 ccm verdünnt und mit 4 ccm 15%iger Salzsäure versetzt. Die Lösung hatte 5% Salzsäuregehalt. Bei einer Temperatur von 50° wurde nun nach Zusatz von einem Tropfen Methylorange langsam mit n/100. $KBrO_3$-lösung auf Verschwinden der Rotfärbung titriert.

Hauptversuch	1,32 ccm n/100. $KBrO_3$
Blindversuch	0,07 ccm n/100. $KBrO_3$
	1,25 ccm n/100. $KBrO_3$

1 ccm n/100. $KBrO_3$ entspr. 0,001022 g Thallium.

Mithin enthalten 93 g (199g) Leber *1,275 mg Thallium.*

Die Zerstörung der Niere ging unter denselben Erscheinungen wie bei der Leber vor sich.

Hauptversuch	1,13 ccm n/100. $KBrO_3$
Blindversuch	0,07 ccm n/100. $KBrO_3$
	1,06 ccm n/100. $KBrO_3$

Die Niere enthält *1,083 mg Thallium.*

Die Zerstörung der Galle ging verhältnismäßig schnell vor sich.

Hauptversuch	0,20 ccm n/100. $KBrO_3$
Blindversuch	0,07 ccm n/100. $KBrO_3$
	0,13 ccm n/100. $KBrO_3$

Die Galle enthält *0,133 mg Thallium.*

Zinkphosphid.

Neben dem Thallium gehören vor allem die Metallphosphide zu den neueren Schädlingsbekämpfungsmitteln, besonders zur Vernichtung von Ratten, Feld- und Hausmäusen, Krähen und anderen tierischen Schädlingen. Unter dem Namen Fosfolon[53]) ist eine Mischung von Calciumphosphid und Calciumcarbid zur Vertilgung von Nagern im Freiland im Handel. Die chemische Fabrik Griesheim, Elektron Ffm., stellt ein Mittel aus einem Gemisch von Calciumphosphid, Bariumphosphid und Magnesiumphosphid her[54]), die Gotthardwerke A.G., Bodio, Tessin, Schweiz, ein Produkt, das 10% bis 60 % Calciumphosphid enthält[55]). Diese Verbindungen sollen durch die Entwicklung von Phosphorwasserstoff der Bekämpfung von höhlenbewohnenden Schädlingen, also hauptsächlich von Nagern dienen. Da von diesen Mitteln schon bei Berührung mit Wasser Phosphorwasserstoff heftig entwickelt wird, ist Lagerung, Versand und Anwendung äußerst gefährlich.

Im Rumetan, Riedel und de Haen, und im Deliziaweizen[56]) wird dagegen Zinkphosphid verwendet, das durch Wasser nicht ohne weiteres zersetzt werden kann. Es hat daher in steigendem Maße Verwendung gefunden.

Metallphosphide entstehen bei der direkten Einwirkung von Metallen auf elementaren Phosphor in verschiedenen Mengenverhältnissen. Ihre Bildung geht auch bei einigen Elementen durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Schwermetallsalze, speziell des Silbers, Kupfers und Wismuts vor sich. Zur Darstellung des Zinkphosphids Zn_3P_2 wird fein verteiltes Zink oder Zinkoxyd in Phosphordampf geglüht[57]). Es stellt eine grauschwarze zusammengesinterte Masse dar, die von Kristallen durchsetzt ist. In kaltem Wasser wird es nicht zersetzt. An der Luft ist es beständig, heißes Wasser dagegen spaltet Phosphorwasserstoff ab. Von verdünnten Säuren wird Phosphorwasserstoff entwickelt, auf dessen Freiwerden die starke Giftwirkung des Zinkphosphids beruht. Nach Lehmann[58]) wirken 0,56—0,84 mg Phos-

53) C. 1933, II, S. 595.
54) C. 1925, I, S. 281.
55) C. 1932, II, S. 2360.
56) Gehes Codex, 1937.
57) Gmelins Handb. d. anorg. Chemie Nr. 32, S. 275.
58) Flury und Zernik, „Schädliche Gase", Berlin, 1931.

phorwasserstoff im Liter Luft innerhalb ½ bis 1 Std. für den Menschen tödlich. Phosphorwasserstoff[59]) lähmt das Herz, die Gefäße und die Atmung durch Einwirkung auf das Zentralnervensystem. Über den Wirkungswert von Phosphiden, die im Verdauungstrakt PH_3 entwickeln, bestehen keine Literaturangaben.

Neben Zinkphosphid sind die Phosphide von Zinn, Silber, Eisen und Kupfer gegen Wasser beständig.

Vor einiger Zeit war das Zinkphosphid als grauschwarzes Pulver im Handel. Jetzt darf es nur noch mit Futterstoffen, Fleischbrocken usw. vermischt, in den Handel gebracht werden[60]). Hierdurch ist die Möglichkeit, das Zinkphosphid als Selbstmordmittel und für andere kriminelle Vergiftungszwecke zu benutzen, erschwert worden. Trotzdem wird es jetzt häufiger zu kriminellen Vergiftungen bezw. Selbstmorden verwendet. Daher ist es für den Gerichtschemiker wichtig, einen einwandfreien Nachweis für kleinste Mengen des Zinkphosphids und seiner niedrigen Oxydationsprodukte zu besitzen.

Die Aufgabe der vorliegenden forensischen Arbeit ist es nun, zu untersuchen, ob das Zinkphosphid nach längerer Lagerung in faulender, organischer Substanz, z. B. Fleisch, noch als Phosphorwasserstoff selbst oder in seinen Oxydationsprodukten, unterphosphoriger Säure und phosphoriger Säure, nachgewiesen werden kann. Teilweise wird aus dem Zinkphosphid durch den Verwesungsprozeß Phosphorwasserstoff selbst abgespalten und damit verloren gehen. Andererseits erleidet das Phosphid wahrscheinlich teilweise eine Oxydation über die unterphosphorige, phosphorige Säure zur Phosphorsäure. Die unterphosphorige Säure und die phosphorige Säure können durch Reduktion mit nascierendem Wasserstoff zu Phosphorwasserstoff als solchem nachgewiesen werden. Nach Lemkes[61]) können höchstens 34,5% der phosphorigen Säure und 87% der unterphosphorigen Säure zu Phosphorwasserstoff reduziert werden. In Gegenwart von tierischen Stoffen soll diese Reduktion schwieriger sein. Gadamer[62]) gibt die Möglichkeit einer Reduktion von phosphoriger Säure zu Phosphorwasserstoff auf 10 bis höchstens 20% nach 14tägiger Einwirkung an.

---

59) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen 1906, S. 1246.
60) Reichsgesetzblatt 1936, I, S. 360.
61) C. 1917, I, S. 604; (Pharmaz. Weekblad, 53, S. 1496—1513) 1916.
62) Lehrbuch d. chemischen Toxikologie 1924, S. 73.

Wenn die Oxydation bis zur Phosphorsäure selbst fortgeschritten ist, kann eine Reduktion zu Phosphorwasserstoff nach Meinung der meisten Autoren nicht mehr erfolgen. Gadamer, l. c. gibt zwar der Möglichkeit Raum, daß Phosphate durch besondere energische biologische Reduktionsvorgänge reduziert werden können. Marpmann[63]) glaubt im faulenden Käse, Stich[64]) in faulenden Fischen, Gehirn, Kartoffeln usw. Phosphorwasserstoff gefunden zu haben. August Fischer und Hálász[65]) bestreiten allerdings diese Möglichkeit. Auf der angenommenen Unmöglichkeit dieser Reduktion beruhen die folgenden Versuche, denn die Phosphorsäure ist ein normaler Bestandteil des tierischen Körpers. Ihr Nachweis wäre daher nicht nur wertlos, sondern in diesem Falle irreführend.

Für die nachstehenden Versuche wurde Zincum phosphoratum, Merck, Handelsware, ein grauschwarzes Pulver benutzt, das leicht nach Phosphorwasserstoff roch. Das damit vergiftete Hackfleisch wurde zu je 30 g in Standzylindern zu 125 ccm mit rohem Glasschliff aufbewahrt. Der Verwesungszustand gleich lange gelagerten Hackfleisches war meist verschieden.

Für die Abspaltung des Phosphorwasserstoffs aus dem Zinkphosphid durch Säureeinwirkung und die spätere Reduktion der niederen Oxydationsstufen zu Phosphorwasserstoff mit Wasserstoff in stat nascendi stellte ich folgende Apparatur zusammen (s. Abb. 1):

Ein Rundkolben von 750 ccm Inhalt wird mit einem 3fach durchlochten Stopfen versehen. In das mittelste Loch wird ein Tropftrichter, links ein Zuleitungsrohr bis auf den Boden, rechts ein kurzes Ableitungsrohr, beide rechtwinklig abgebogen, gesetzt. Das Zuleitungsrohr verbindet man durch Schlauch über eine Waschflasche mit einem Wasserstoffgasometer. Das Ableitungsrohr wird mit zwei schlanken Waschflaschen als Aufnahmegefäßen verbunden. Dazwischen geschaltet werden ein Tropfenfänger zur Sammlung von Kondenswasser und zwei mit Bimsteinstücken beschickte U-Rohre, deren Bimsteinfüllung mit 50%igem Kalihydrat getränkt ist. Die beiden Einleitungsrohre der Aufnahmegefäße werden unten in Länge von etwa 3 cm auf eine lichte Weite von 1 ccm erweitert, um etwa angesetzte Phosphorverbindungen quantitativ ablösen zu können.

63) Centralblatt für Bakterien und Parasitenkunde II, 4, S. 21—26.
64) Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 1924, S. 68.
65) Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 1924, S. 68.

Der Rundkolben wird mit dem Untersuchungsmaterial beschickt. Durch den Tropftrichter führt man verdünnte Schwefelsäure ein. Der Kolben sitzt in einem Babo-Trichter und wird von einer kleinen Flamme leicht erwärmt. Vom Gasometer streicht jetzt ein langsamer Wasserstoffstrom durch Waschflasche und Entwicklungskolben und spült den entstehenden Phosphorwasserstoff, der in den U-Rohren von den mit Kalihydrat getränkten Bimsteinstücken von etwaigem Schwefelwasserstoff befreit wird, in das mit Reaktionsflüssigkeit gefüllte Aufnahmegefäß. Das dahinter geschaltete zweite Gefäß dient nur als Sicherheitsflasche für den Fall, daß der Phosphorwasserstoff wegen versehentlich zu schnellen Wasserstoffstroms durch das erste Gefäß ungebunden durchstreichen sollte.

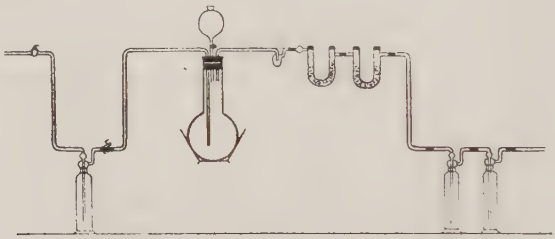


Abb. 1

Für die ersten Proben verwendete ich nur Zinkphosphid ohne organische Substanz. Als Vorlage diente 3%ige Silbernitratlösung. Der durch Säurezersetzung frei gewordene Phosphorwasserstoff sollte als Silberphosphid niedergeschlagen und durch Flammenfärbung nach Dusart-Blondlot[66]) identifiziert werden. $3\,AgNO_3 + PH_3 \longrightarrow 3\,HNO_3 + Ag_3P$.

1 mg Zinkphosphid wurde im Entwicklungsgefäß mit 30 ccm Wasser versetzt und leicht erwärmt. 20 Minuten lang ging ein Wasserstoffstrom durch das Gefäß, die Aufnahmeflüssigkeit zeigte keinerlei Veränderung. Das von Merck gelieferte Zinkphosphid Zn_3P_2 war dem Wasser gegenüber also beständig. Jetzt gab ich durch den Tropftrichter etwa 70 ccm 15%ige Schwefelsäure hinzu. Nach 10 Minuten

66) Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 1924, S. 75—78.

langem Durchleiten entstand zuerst ein schwarzer Beschlag am unteren Rand der Einleitungsröhre, der nach und nach als schwarzer Niederschlag abflockte. Nach 5 stdg. Säureeinwirkung filtrierte ich den geringen Niederschlag und verarbeitete ihn so schnell wie möglich, um eine Oxydation zu vermeiden, wie folgt:

Als Apparatur diente die im Lehrbuch der Toxikologie von Gadamer 1924, S. 71, abgebildete Versuchsanordnung mit einigen von uns vorgenommen Abänderungen (s. Abb. 2).

Hierin wird das Silberphosphid, wie unten beschrieben, mit nascierendem Wasserstoff zu Phosphorwasserstoff reduziert und der entstehende Phosphorwasserstoff durch Grünfärbung des Flammenkegels nachgewiesen. Statt eines Gasentwicklungsgefäßes mit 2 Tuben verwendete ich ein solches mit 3 Tuben. In den mittelsten Tubus ist mittels Glasschliff ein birnförmiges Gefäß eingelassen, dessen Rohr bis fast auf den Boden reicht. Der zweite Tubus ist durch ein mit Glasschliff versehenes Zuleitungsrohr, das durch einen Glashahn verschließbar ist, mit einer Wasserstoffbombe verbunden. Der dritte Tubus führt durch ein rechtwinkelig abgebogenes Rohr mit Glasschliff in ein mit Chlorcalcium beschicktes U-Rohr, das mit einem Glasschliffhahn von einer aufsitzenden Platindüse abzuschließen ist.

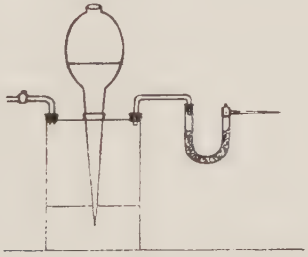


Abb. 2

Durch den birnförmigen Aufsatz wird bei geöffnetem Hahn 20%ige Schwefelsäure zu dem im Gefäß befindlichen reinen Zink, das mit wenig reinem Kupfersulfat angeätzt ist, gegeben. Der sich entwickelnde Wasserstoff treibt die vorhandene Luft durch die Platindüse hinaus. Nach Schließen des Hahns steigt die Säure in den Aufsatz zurück.

Dort hinein wird der zu untersuchende Niederschlag, in unserem Falle Silberphosphid auf Filtrierpapierschnitzeln, gegeben. Nach Öffnung des Hahns zur Platinspitze, reißt die im Aufsatz fallende Säure das Untersuchungsgut schnell mit ins Gefäß. Der entzündete, mit Phosphorwasserstoff vermischte, aus der Platindüse austretende Wasserstoff zeigt eine grüne Flammenfärbung des Kegels. Die Platinspitze muß am Grunde mit Wasser gekühlt werden. Falls der Druck des naszierenden Wasserstoffs zu gering ist, kann er durch die angeschlossene Wasserstoffbombe verstärkt werden. Hierbei besteht allerdings die Gefahr der zu starken Verdünnung kleiner Phosphorwasserstoffkonzentrationen.

Nattermann-Hilger[67]) wollen mit der beschriebenen Blondlot'schen Versuchsanordnung mit 0,00006 mg Phosphor eine für das bloße Auge sichtbare Reaktion erhalten haben. Santi[68]) und andere Autoren[69]) bestreiten allerdings die Angaben einer solchen Empfindlichkeit. Wir selbst können nach unseren Erfahrungen Santi nur Recht geben. Unserer Meinung nach ist für die Erlangung einer nur annähernden Empfindlichkeit ein langes Beschäftigen mit solchen Versuchen notwendig, was für die Praxis zu umständlich wäre.

Nach vielen Versuchen in dieser Richtung bekam ich nur selten eine rein grüne Farbe des Wasserstoffkegels, und dies nur bei Anwendung von mindestens 2—3 mg Zinkphosphid. Oft trat nach kurzer grüner Flamme, manchmal auch sofort eine stahlblaue Flammenfärbung auf, oder es entstanden Mischfarben zwischen grün und blau, die keine einwandfreie Entscheidung gestatteten. Durch das Spektroskop betrachtet, erwies sich die Flamme als zu lichtschwach, so daß das Spektrum nicht genau unterschieden werden konnte.

Trotz der unsicheren Ergebnisse der Testversuche wurde die Prüfung eines Falles vorgenommen, der den forensischen Bedingungen angepaßt war. Diesen will ich hier im Gesamtverlauf wiedergeben.

Angewedet wurden 30 g Hackfleisch, das vor 4 Wochen mit 10 mg Zinkphosphid vergiftet worden war. In ziemlich stark verwestem Zustand wurde es mit Hilfe von etwas Wasser in den Entwicklungskolben gegeben und wie immer bei dieser Versuchsanordnung schwach erwärmt. 15 Minuten nach dem Säurezusatz erzeugte der Wasserstoff-

67) Gadamer, Lehrbuch der Toxikologie, 1909, S. 74.
68) Zeitschr. f. Nahr.- und Genußmittel, 1903, S. 988.
69) Krepelka und Chmelar, Prag, C. 1935, I, S. 1276.

strom in der vorgeschalteten 5%igen Silbernitratlösung, 1 cm oberhalb des untersten Randes der Einleitungsröhre, einen zitronengelben, ringförmigen Beschlag. Später wechselte die Farbe nach und nach ins Dunkelbraune, und der Beschlag flockte schließlich ab.

Im modifizierten Apparat nach Dusart-Blondlot, l. c. (Abb. 2) erhielt ich durch Reduktion des Silberphosphid-Niederschlages einen deutlich grünen Flammenkegel, der aber bald blau wurde.

Anders verhielt sich diese Probe nach Reduktion der im Fleisch enthaltenen Oxydationsstufen des Zinkphosphides. Zur Reduktion wurden etwa 40 g reinstes Zink zum Fleisch in den Kolben gegeben und mit Kupfersulfatlösung angeätzt. Die Konzentration der nach und nach zugesetzten Schwefelsäure betrug etwa 25—30%. Der nascierende Wasserstoff erzeugte einen etwas ungleichen Strom, der öfter durch den Gasometer ausgeglichen werden mußte. Nach 12 Std. Einwirkung begann sich der braune Saum im Einleitungsrohr mit metallischem Silber zu bedecken. Nach 36 Stunden Einwirkung untersuchte ich den ausgeflockten Niederschlag wie oben im Dusart-Blondlot-Apparat. Es ließ sich keine Grünfärbung des Flammenkegels bemerken.

In einem anderen Fall wurde als Absorptionsflüssigkeit Quecksilber-2-chloridlösung benutzt, deren Reaktionsprodukt mit Phosphorwasserstoff, $Ph(HgCl)_2$, sich nicht so schnell oxydiert. Analoge Versuche hiermit gelangen aber nur mit größeren Mengen Zinkphosphid. Die Grünfärbung konnte nie als ganz sicher angesprochen werden. So mußten wir zu der Überzeugung kommen, daß bei sehr kleinen Mengen Zinkphosphid, unterphosphoriger und phosphoriger Säure, um die es sich in forensischen Fällen meist handeln wird, der Nachweis nach Dusart-Blondlot zumindest unsicher erscheint.

Der Nachweis des Zinks, dessen Menge bei untersuchten Fällen[70]) so gering war, daß eine Vergiftung durch andere Zinksalze nicht in Frage kommen konnte, kann mit dem ganzen Krankheitsbild eine wertvolle Ergänzung sein. Hierbei gilt aber wieder die Einschränkung, daß Zink in kleinen Mengen Bestandteil des menschlichen Organismus ist und in Nahrungsmitteln und menschlichen Ausscheidungen vorkommt[71]).

70) Ztschr. f. Nahr.- und Genußmittel, Bd. 72, S. 309: F. Haun, Kassel.
71) Biochem. Ztschr. Bd. 165, 1925, S. 461/62. Ragnar-Berg, Dresden.

Rost und Weitzel[72]) finden in 100 g Leber bis zu 14,5 mg Zink, in den Muskeln 5,15 mg, in 100 g Gehirn bis zu 1,2 mg Zink. Im Tageskot wurden nach Rost und Weitzel durchschnittlich 9 mg bis zu 18,9 mg, vereinzelt sogar 39,3 mg Zink gefunden.

Phosphorsäurenachweis mit Ammonmolybdat und Benzidin[73]).

Die mangelhaften Ergebnisse des vorigen Verfahrens ließen uns nach geeigneteren Methoden suchen. Bei der folgenden Versuchsreihe wurde die Neigung des durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in Silbernitratlösung gebildeten Silberphosphids sich zu oxydieren, ausgenutzt. Die restlose Oxydation zum Phosphat wurde durch Behandlung des Niederschlages mit Königswasser durchgeführt. Es sollte nun erprobt werden, ob die hierbei entstehende geringe Phosphatmenge durch Feigl's Phosphormolybdänsäure-Benzidinprobe[74]) erfaßt werden kann. Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure geben in saurer Lösung mit Molybdaten Heteropolysäuren. In ihnen besitzt die komplex gebundene Molybdänsäure ein besonders hohes Oxydationsvermögen, z. B. gegenüber der organischen Base Benzidin, die durch die gewöhnliche Molybdänsäure nicht gebläut wird.

Durch geeignete Versuchsbedingungen kann nun die Phosphorsäure auch neben großen Mengen Arsen- und Kieselmolybdänsäure nachgewiesen werden. Bei der vorgeschriebenen Reaktion entstehen hierbei zwei blau gefärbte Produkte. Durch Oxydation entsteht Benzidinblau, während durch gleichzeitige Reduktion Molybdänblau gebildet wird. Hierauf beruht die Empfindlichkeit des Verfahrens, die sich in einigen Testversuchen mit kleinen Mengen reinem Zinkphosphid, wie auch mit vergiftetem Fleisch erweisen sollte.

Hierbei werden folgende Reagenzien benötigt:

1. Weinsäurehaltige Ammonmolybdatlösung[75])-. (15 g krist. Weinsäure in 100 ccm der etwa 4%igen salpetersauren Ammonmolybdatlösung.)

---

72) Gadamer, Lehrb. d. chem. Toxikologie 1924, S. 258. (Arbeit des Reichsgesundheitsamtes 51, H. 3, [1919]).
73) Qual. Analyse, mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 308—310, Feigl, Wien.
74) Ztschr. f. anal. Chemie, Bd. 61, S. 454; 74, S. 386; 77, S. 299.
75) Weinsäure zur Maskierung etwaiger Kieselsäure und Arsensäure.

2. Benzidinlösung. (0,05 g Benzidin oder sein Chlorhydrat werden in 10 ccm konz. Essigsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt.)
3. Ammoniak.

Für diese Probe wird von Feigl die Erfassungsgrenze mit 1,5 γ P_2O_5 neben der 500 fachen Menge Kieselsäure angegeben (Grenzkonzentration 1 : 33 000).

Testversuch:

1 mg Zinkphosphid wurde in üblicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der nach 3 Stunden in 3%iger Silbernitratlösung entstandene geringe Niederschlag wurde durch einen kleinen Glasfiltertiegel abfiltriert und nach Auswaschen mit Wasser in Königswasser gelöst. Von der zur Trockene eingedampften Lösung wurde der Rest in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, die durch Erhitzen auf wenige Tropfen verdunstet wurde.

Nach Feigl wurde nacheinander je 1 Tropfen der Probelösung und der weinsauren Ammonmolybdatlösung auf quantitatives Filtrierpapier gegeben. Zur Beschleunigung der Umsetzung diente kurzes Schwenken des Filtrierpapiers über einem erhitzten Drahtnetz. Hierauf wurde mit 1 Tropfen Benzidinlösung angetüpfelt und das Filtrierpapier über ein Schälchen mit Ammoniak gehalten, bis zur Neutralisation der Säure. Es entwickelte sich langsam ein schwacher blauer Fleck, der die Gegenwart von Phosphorsäure anzeigte.

1. Hauptversuch:

30 g Hackfleisch, vor 17 Wochen mit 3 mg Zinkphosphid vergiftet, wurden wie im Testversuch mit Säure zersetzt und weiter verarbeitet. Die Farbreaktion verlief negativ.

2. Hauptversuch:

Gleichlange wie im 1. Versuch vergiftetes Fleisch mit 3 mg Zinkphosphid wurde wie im 1. Hauptversuch behandelt. Eine Blaufärbung des angetüpfelten Filtrierpapiers zeigte das Vorhandensein von gebildetem Phosphat an. Die Weiterbehandlung des Fleisches mit Wasserstoff in statu nascendi, 72 Std. lang, ergab mit der Benzidinprobe keine Blaufärbung.

3. Hauptversuch:

Eine 18 Wochen alte Fleischmenge mit 5 mg Zinkphosphid ergab nach Säurezersetzung eine positive Benzidinblaureaktion. Ebenso positiv verlief diese Reaktion nach einer 72 stdg. Reduktion desselben Fleisches.

Bei Versuchen mit Fleisch und 1 mg Zinkphosphid versagten diese Proben. Auch Verwendung von 5%iger Quecksilber-2-chloridlösung als Vorlage brachte keine Besserung der Ergebnisse.

Jodometrische Bestimmung des Phosphorwasserstoffs nach Abscheidung in Sublimatlösung.

Um die Möglichkeit des Nachweises kleinster Mengen von Zinkphosphid in verwesender organischer Substanz festzustellen, erschienen die vorhergehenden Methoden nicht recht geeignet, zumal sie eine quantitative Erfassung des unzersetzten und des oxydierten Zinkphosphids nicht gestatten.

Daher versuchte ich ein von F. v. Bruchhausen vorgeschlagenes und von Karl Beyer unter Anwendung größerer Mengen reiner Substanz ausgearbeitetes und durchgeführtes Verfahren[76]) zur quantitativen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs für vorliegende Zwecke anzuwenden. Es handelt sich hier um eine jodometrische Bestimmung. Beyer stellte nach besonderem Verfahren aus Phosphoniumjodid reinen Phosphorwasserstoff dar, den er durch einen lebhaften Wasserstoffstrom in 5%ige Sublimatlösung leitete. Phosphorwasserstoff bildet mit dem Quecksilber-2-jodid eine Doppelverbindung von Phosphorwasserstoff-Quecksilberchlorid, $PH(HgCl)_2$. In geringer Konzentration erscheint diese Doppelverbindung als weißer Beschlag bezw. Ausflockung im Einleitungsgefäß. Zur Beseitigung des überschüssigen Quecksilber-2-chlorids wird die Lösung mit Kaliumjodid (15 g auf 100 ccm) versetzt. Es entsteht eine rote Fällung von Quecksilber-2-jodid, HgJ_2, die sich im Überschuß von Kaliumjodid zur Komplexverbindung $K_2(HgJ_4)$ löst. Die Phosphorwasserstoffdoppelverbindung bleibt orangerot ungelöst zurück.

In Normal-Jodlösung tritt unter öfterem Umschütteln nach einiger

76) noch nicht veröffentlicht.

Zeit Lösung ein. Mit Normal-Natriumthiosulfatlösung wird der Überschuß der Jodlösung zurücktitriert.

$$PH_3 + 2\,HgCl_2 \rightarrow 2\,HCl + PH(HgCl)_2$$
$$PH(HgCl)_2 + 8\,J + 4\,H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2\,HgJ_2 + 4\,HJ + 2\,HCl$$

Nach vorgenannter Gleichung entspricht:

1 PH_3 = 8 J = 800000 ccm n/100. Jodlösung
34,04 = 8 J = 800000 ccm n/100. Jodlösung.
1 ccm n/100 J = 0,00004255 g PH_3 = 0,0426 mg PH_3

Beyer, der mit n/10.-Normallösungen arbeitete, erzielte nach dieser Methode ausgezeichnete Resultate.

Bestimmung des vorliegenden Zinkphosphides auf Phosphorwasserstoff.

Für die Abwägung einzelner Milligramme Zinkphosphid wurde eine Verreibung mit feinem Quarzsand hergestellt.

Testversuch: 1 mg Zinkphosphid wurde in der beschriebenen Apparatur durch Schwefelsäure zersetzt. In der Vorlage mit Quecksilber-2-Chloridlösung entstand in der Einleitungsröhre ein geringer weißer Beschlag, der später abflockte. Nach 3-stündigem Durchleiten wurden die 30 ccm Quecksilber-2-Cloridlösung mit 5 g Kaliumjodid versetzt. Nach Auflösung des roten Niederschlages von Quecksilber-2-jodid im Überschuß von Kaliumjodid fügte ich 10 ccm n/100. Jodlösung hinzu und ließ im Jodkolben unter öfterem Umschütteln etwa 10 Stunden lang lichtgeschützt stehen. Nach völliger Lösung der winzigen orangeroten Körner der Doppelverbindung $PH(HgCl)_2$ wurde unter Zusatz von Stärkelösung mit n/100. Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Es wurden verbraucht:

3,66 ccm n/100. Jodlösung.

1 ccm n/100. Jodlösung entspricht	0,00004255 g Ph_3
3,66 ccm n/100. Jodlösung entspricht	0,1557 mg Ph_3
Ein Kontrollversuch ergab	0,1532 mg Ph_3

Nach Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi wurde nach 72 Std. ein zusätzlicher Wert von 0,01404 mg Phosphorwasserstoff gefunden. Hieraus ist zu ersehen, daß das Zinkphosphid auch noch zu Phosphorwasserstoff reduzierbare Phosphorverbindungen enthält, wahrscheinlich phosphorige und unterphosphorige Säure. Theoretisch müßte

1 mg Zinkphosphid
0,256 mg PH_3 enthalten.
0,156 mg PH_3 wurden durch direkte Zersetzung gefunden.

Von den fehlenden 0,1 mg wurden 0,014 mg, d. s. 14%, durch Reduktion erhalten. Dies würde den Angaben Gadamers, l. c. über die Reduktionsmöglichkeit der phosphorigen Säure zu Phosphorwasserstoff (10 bis 20%) entsprechen.

In der folgenden Versuchsreihe zeigte sich nun, wie weit der Phosphorwasserstoff nach längerer Lagerung des Zinkphosphids in verwestem Fleisch nachweisbar ist.

1. Hauptversuch: Untersuchung eines vor 4½ Wochen mit 10 mg Zinkphosphid vergifteten Hackfleisches von 30 g.

1. Zersetzung durch Schwefelsäure:
   Dauer 3 Std.
   Verbrauch der n/100. Jodlösung 2,90 ccm
   = *0,1234 mg* Phosphorwasserstoff.

2. Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi.
   Dauer 36 Std.
   Zinkmenge etwa 56 g. Zur Unterhaltung eines ständigen Wasserstoffsstroms mußte hier wie bei allen folgenden Versuchen neben Schwefelsäure auch noch nach und nach etwas Kupfersulfat in Lösung zugesetzt werden.
   Verbrauchte n/100. Jodlösung 0,4 ccm
   = *0,0170 mg* Phosphorwasserstoff.

2. Hauptversuch: Untersuchung eines 5½ Wochen alten mit *10 mg* Zinkphosphid vergifteten Fleisches von 30 g.

1. Zersetzung durch Schwefelsäure.
   Dauer 3 Std.
   Verbrauchte n/100. Jodlösung 2,94 ccm
   = *0,1251 mg* Phosphorwasserstoff.

2. Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi.
   Dauer 36 Std.
   Verbrauchte n/100. Jodlösung 0,47 ccm.
   = *0,0200 mg* Phosphorwasserstoff.

3. Hauptversuch: Untersuchung eines 5 Wochen alten mit *1 mg* Zinkphosphid vergifteten Fleisches von 30 g.

1. Zersetzung durch Schwefelsäure.
   Dauer 3 Std.
   Verbrauchte n/100. Jodlösung 0,92 ccm
   = *0,0392 mg* Phosphorwasserstoff.

2. Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi.
   Dauer 36 Std.
   Verbrauchte n/100. Jodlösung 0,25 ccm
   = *0,0106 mg* Phosphorwasserstoff.

4. Hauptversuch: Untersuchung eines 6 Wochen alten mit *1 mg* Zinkphosphid vergifteten Fleisches von 30 g.

1. Zersetzung durch Schwefelsäure.
   Dauer 3 Std.
   Verbrauchte n/100. Jodlösung 1,10 ccm
   = *0,0468 mg* Phosphorwasserstoff.

2. Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi.
   Dauer 36 Std.
   Verbrauchte n/100. Jodlösung 0,68 ccm
   = *0.0289 mg* Phosphorwasserstoff.

Die Versuche zeigen hier ein Ansteigen der Werte von Phosphorwasserstoff mit zunehmender Verwesungsdauer des vergifteten Fleisches. Wenn die Unterschiede der Werte für Bestimmungen der Größenordnung von 1 Milligramm unter forensischen Bedingungen auch nicht groß sind, so lag doch die Vermutung nahe, daß durch die stärkere Verwesung die vermehrten reduzierenden Gase auf die Jodlösung einwirken könnten. Die Quecksilber-2-chloridlösung im Aufnahmegefäß riecht stark nach Verwesungsprodukten. Die U-Rohre mit Kalihydrat können bei der Länge der Zeit der Durchleitung diese Gase nicht zurückhalten. Eine Versuchsreihe mit nicht vergiftetem verwestem Fleisch sollte teilweise Klarheit schaffen.

Testversuch: Zur Kontrolle wurden zwei Versuche mit je 30 g 5 Wochen altem Fleisch nacheinander der Behandlung mit Schwefelsäure im Wasserstoffstrom unterworfen.
Dauer: 3 Stunden.

1. Verbrauchte n/100 Jodlösung 0,04 ccm
2. Verbrauchte n/100 Jodlösung 0,05 ccm.

Der Verbrauch ist demnach so gering, daß die organischen Stoffe keine nennenswerte Reduktion der Jodlösung bedingen können. Die Verwesungsgase, von denen jeweiliger Schwefelwasserstoff durch die U-Rohre absorbiert wird, können bei der Säurezersetzung kein Hindernis für die jodometrische Betimmungen des Phosphorwasserstoffs bilden. Die Schwankungen, denen die Phosphorwasserstoffwerte der Säurezersetzung unterliegen, können aber auf dem verschieden weit fortgeschrittenen Verwesungsgrad des Fleisches und der damit verbundenen Zersetzung bezw. Oxydation des Zinkphosphids beruhen.

Die Fortsetzung der Versuchsreihe brachte eine starke Erhöhung der Phosphorwasserstoffwerte nach einer Reaktionsdauer von 72 Std., entgegen den Werten nach 36 Stunden.

5. Hauptversuch: Untersuchung eines 5 Wochen alten mit *1 mg* Zinkphosphid vergifteten Fleisches von 30 g.

1. Zersetzung durch Schwefelsäure.
   Dauer 3 Std.
   Verbrauchte Jodlösung 1,53 ccm.
   = *0,0651 mg* Phosphorwasserstoff.

2. Einwirkung von Wasserstoff in satu nascendi.
   Dauer 72 Std.
   Verbrauchte n/100 Jodlösung 2,44 ccm.
   = *0,1038 mg* Phosphorwasserstoff.

6. Hauptversuch: Untersuchung eines 3 Wochen alten mit *1 mg* Zink phosphid vergifteten Fleisches von 30 g.

1. Zersetzung durch Schwefelsäure.
   Dauer 3 tSd.
   Verbrauchte n/100 Jodlösung 0,85 ccm.
   = *0,0362 mg* Phosphorwasserstoff.

2. Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi.
   Dauer 72 Std.
   Verbrauchte n/100 Jodlösung 2,40 ccm.
   = *0, 1021 mg* Phosphorwasserstoff.

7. *Hauptversuch:* Untersuchung eines 15 Wochen alten mit 5 *mg* Zinkphosphid vergifteten Fleisches von 30 g.

1. Zersetzung durch Schwefelsäure.

   Dauer 3 Std.

   Verbrauchte n/100 Jodlösung 1,76 ccm.
   = *0,0749 mg* Phosphorwasserstoff.

2. Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi.

   Dauer 72 Std.

   Verbrauchte n/100 Jodlösung 3,67 ccm
   = *0,1562 mg* Phosphorwasserstoff.

Die Werte für Phosphorwasserstoff nach 72 stdg. Reduktion betragen etwa das Vierfache gegenüber den Werten nach 36 stdg. Reduktion. Andererseits sind die aus 10 und 5 mg Zinkphosphid erzielten Werte für Phosphorwasserstoff nach der Säurezersetzung und nach der Reduktion nicht das Zehn- und Fünffache der aus 1 mg Zinkphosphid erzielten Ergebnisse, sondern z. B. bei 10 mg nicht einmal doppelt so groß. Die Hauptursache der Erhöhung der Werte scheint also in der langen Einwirkung der Verwesungsgase auf die Vorlage zu suchen sein.

Einige Testversuche mit frischem und verwestem Fleisch ergaben nach einer Reduktion von 72 Stunden eine Reduktion der n/100 Jodlösung.

1. *Testversuch:* 30 g frisches Fleisch.

Reduktionsdauer 72 Std. Die Reduktionswirkung auf die n/100 Jodlösung entspricht einem Wert von *0,0064 mg* Phosphorwasserstoff.

2. *Testversuch:* 30 g 4 Wochen altes Fleisch.

Reduktionsdauer 72 Std. Die Reduktionswirkung auf die Jodlösung entspricht einem Wert von *0,0506 mg* Phosphorwasserstoff.

Weitere Versuche mit gleich altem Fleisch ergaben keine Übereinstimmung der Einwirkungswerte auf die Jodlösung. Es mußte von der Einführung einer Konstante für Überwerte an Phosphorwasserstoff, entstanden durch lange Einwirkung von Verwesungsgasen auf die Sublimatlösung und damit auf die n/100 Jodlösung, abgesehen werden.

Nebenstehende Tabelle (s. Beilage!) zeigt ein Zusammenstellung der nach der jodometrischen Methode erhaltenen Werte. Im Rahmen der für vorliegende Arbeit verfügbaren Zeit mußte die Frage offen gelassen werden, ob durch lange intensive Reduktion aus verwestem Fleisch Phosphorwasserstoff erhalten werden kann, der störend auf die vorhergehende jodometrische Bestimmung einwirken könnte.

Wie schon oft in der forensischehn Chemie waren auch hier klare und eindeutige chemische Bestimmungsmethoden durch unberechenbare Einflüsse verwester organischer Substanz teilweise als ungenau zu betrachten. Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei der Säurezersetzung kleiner Mengen des Zinkphosphids in organischer Substanz auch bei starker Verwesung nach 18 Wochen noch Phosphorwasserstoff nachzuweisen und jodometrisch zu bestimmen ist. Die jodometrische Bestimmung nach längerer Reduktion des Zinkphosphids bei Gegenwart organischer Substanz hingegen ist aus noch nicht geklärten Gründen unsicher. Es mußte daher für alle Fälle nach einem einfachen und spezifischen Reagenz auf Phosphorwasserstoff zur Verwendung als Vorversuch Umschau gehalten werden.

Einfacher Nachweis für Phosphorwasserstoff mittels Quecksilbercadmiumjodidpapier.

Die bisher abgehandelten Versuche sind von einer immerhin komplizierten Apparatur abhängig. Um im Laufe der toxikologischen Untersuchung auf Phosphid zu prüfen, wurde ein geeigneter Versuch ausgeprobt, den man als spezifisch ansprechen kann.

Im folgenden wurde, analog dem Verfahren von Beck und Merres, eine Versuchsordnung benutzt, die durch Säurezersetzung und schwache Reduktion aus dem Phosphid den Phosphorwasserstoff in sehr kleinen Mengen noch eindeutig nachzuweisen gestattet. Bei den im Verlaufe dieser Arbeit gemachten Erfahrungen hatte sich gezeigt, daß selbst nach monatelanger Aufbewahrung des mit kleinen Mengen Zinkphosphid vergifteten Fleisches unzersetztes Zinkphosphid als Phosphorwasserstoff nachzuweisen ist.

H. H. Weber[77]) behandelt in einigen Arbeiten über „Einfache Nachweise und Bestimmungsverfahren giftiger Gase, Dämpfe, Rauche

77) Zentralbl. f. gewerbl. Hygiene und Unfallverhügt. 23. Jg. Neue Folge, Bd. 13, 1936, H. 8; 1934, H. 11.

Jodometrische Bestimmung des PH_3 nach Abscheidung in $HgCl_2$-Lösung.

Bezeichnung der Versuche	Zn_3P_2 mg	30 g Fleisch Wochen alt	Gefunden nach: H_2SO_4-Zersetzung			Einwirkung von H in statu nascendi			Gesamt PH_3 mg	Theoret. PH_3	Prakt. erreichbar PH_3
			Std.	ccm n/100 J	mg PH_3	Std.	ccm n/100 J	mg PH_3			
1. Hauptversuch S. 60	10	$4^1/_2$	3	2,90	0,1234	36	0,4	0,0170	0,1404	2,56	1,6
2. Hauptversuch S. 60	10	$5^1/_2$	3	2,94	0,1251	36	0,47	0,0200	0,1451	2,56	1,6
3. Hauptversuch S. 61	1	5	3	0,92	0,0392	36	0,25	0,0106	0,0498	0,256	0,16
4. Hauptversuch S. 61	1	6	3	1,10	0,0468	36	0,68	0,0289	0,0757	0,256	0,16
5. Hauptversuch S. 62	1	5	3	1,53	0,0651	72	2,44	0,1038	0,1689	0,256	0,16
6. Hauptversuch S. 62	1	13	3	0,85	0,0362	72	2,40	0,1021	0,1383	0,256	0,16
7. Hauptversuch S. 63	5	15	3	1,76	0,0749	72	3,67	0,1562	0,2311	1,28	0,80
Testversuch 1 S. 61/62	0	5	3	0,04	0	—	—	—	—	—	—
Testversuch 2 S. 61/62	0	5	3	0,05	0	—	—	—	—	—	—
Testversuch 1 S. 63	0	frisch	—	—	—	72	0,15	entspräche 0,0064	0,0064	0	0
Testversuch 2 S. 63	0	4	—	—	—	72	1,19	entspräche 0,0506	0,0506	0	0

und Staube“ ein neues Reagenz auf Phosphorwasserstoff, das Quecksilbercadmiumjodid[78]). Das Reagenzpapier war dazu bestimmt, in Fabrikräumen aufgehängt zu werden. Es soll praktisch unempfindlich sein gegen Schwefelwasserstoff, dagegen mit Arsenwasserstoff braun, mit Phosphorwasserstoff gelb bis orange reagieren.

Für die Herstellung des Papiers wird folgende Vorschrift gegeben[79]).

Das Reagenzpapier[80]) wird mit 5%iger wässeriger Quecksilbercadmiumjodidlösung, $Cd(HgJ_4)$, getränkt und ½ Std. lang bei 80° im Trockenschrank getrocknet. Es wird in einem mit Gummistopfen verschlossenen Glase aufbewahrt, dessen Boden mit Chlorcalcium bedeckt ist, über dem eine Watteschicht liegt. (Feuchtes Papier reagiert zwar auch mit Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff, zeigt dann aber nicht mehr die volle Unempfindlichkeit gegenüber Schwefelwasserstoff). Zum Nachweis befeuchtet man das Papier mit einem Tropfen Essigsäureanhydrid. Die Herstellung des Reagenzpapiers aus frischer Lösung muß sehr sorgfältig geschehen, da es sehr empfindlich ist und leicht gelbe Streifen entstehen.

Zur Prüfung des Papiers auf Verwendbarkeit für vorliegende Zwecke war zuerst seine angebene Unempfindlichkeit gegenüber Schwefelwasserstoff von Wichtigkeit. Wir benutzten zur Feststellung der Empfindlichkeit des Reagenzpapiers einen Schwefelwasserstoff-Entwicklungsraum, der z. Zeit außer Betrieb war. Der Schwefelwasserstoff war geruchlich noch deutlich wahrzunehmen. Der aufgehängte Streifen war nach Stunden noch ungefärbt. Die Reaktionsfärbung auf Arsenwasserstoff soll nach H. H. Weber, l. c. bei einer Konzentration von 0,005 mg bis 0,075 mg/Ltr. und auf Phosphorwasserstoff von 0,01—0,1 mg/Ltr. nach 10 Minuten eingetreten sein. Anders dagegen erwies sich die Empfindlichkeit des Papiers nach Einhängen in einen Erlenmeyerkolben von 750 ccm Inhalt, in dem 1 Tropfen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser mit 200 ccm Wasser vermischt war*). Binnen ½ Minute erfolgte Gelbfärbung des Reagenzpapiers. Man darf daraus schließen, daß die Empfindlichkeit des Reagenzpapiers gegen Schwefelwasserstoff in feuchter Atmosphäre, wie es bei unserem letzten Probeversuch der Fall war, nicht unbedeutend ist.

78) Erhältlich bei Firma Schering und Kahlbaum.
79) H. H. Weber, Zentralbl. f. Gewerbehygiene, Bd. 13, H. 8.
80) Schleicher und Schüll Nr. 597.
*) 0,4 mg H_2S in einem Tropfen (0,1 ccm) Wasser. (18°)

F. Haun[81]) beschreibt allerdings einen unseren Bedingungen ähnlichen Versuch, indem er das Reagenzpapier in einen Erlenmeyerkolben hängte unter Bezug auf H. H. Weber. Bei seinen Versuchen soll das Reagenz gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich gewesen sein. Dies erscheint aber nach unseren Versuchen in feuchter Atmosphäre nicht möglich, der Schwefelwasserstoff muß daher für forensische Zwecke unschädlich gemacht werden. Auch die Gase von 4 Wochen altem verwestem Fleisch im Entwicklungsraum färbten innerhalb von zwei Minuten den eingehängten Streifen gelb.

Beim Arsenwasserstoffnachweis nach Beck und Merres hatte sich sich Bleiazetat als Absorbens für Schwefelwassertoff ausgezeichnet bewährt. Sein Verhalten gegenüber Phosphorwasserstoff war aus der Literatur nicht zu ersehen. Eine Versuchsreihe schaffte hierüber Klarheit.

Als Apparatur diente die Anordnung nach Beck und Merres. Ein 250 ccm Erlenmeyerkolben wurde als Entwicklungsgefäß benutzt. Darauf wurde mit Kork ein Allihn'sches Röhrchen von 1,4 cm lichter Weite und darauf wieder mit Kork ein zweites Allihn'sches Röhrchen von 0.8 cm lichter Weite gesetzt. Im Kolben auf leicht geheiztem Wasserbad wird das Versuchsgut mit Schwefelsäure zur Zersetzung des Phosphids behandelt. Ein Zinkplättchen entwickelt Wasserstoff, der den gebildeten Phosphorwasserstoff neben den Verwesungsgasen in gleichmäßigem Strom nach oben spült. Hier passieren die Gase im 1. Allihn'schen Röhrchen eine dichte, mit Bleiazetatlösung getränkte Mullschicht in Zickzackfom und gelangen, soweit hier nicht absorbiert, in das 2. Allihn'sche Röhrchen, das den mit einem Tropfen Essigsäureanhydrid befeuchteten Quecksilbercadmiumjodidstreifen enthält.

Nebeneinander wurden folgende Versuche durchgeführt: 1. mit Schwefelwasserstoff; 2. mit Zinkphosphid; 3. mit 4 Wochen altem verwestem Fleisch; 4. mit verwestem Fleisch, dem 1 mg Zinkphosphid frisch zugefügt wurde.

1. Versuch: 1 Tropfen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser wurde mit 25 ccm 15%iger Schwefelsäure versetzt. Die Wasserstoffentwicklung mit dem Zinkplättchen setzte sofort ein. Nach 25 Minuten war der Mullstreifen durch gebildetes Bleisulfid bis oben hin schwarz ge-

81) Zeitschr. f. Nahrungs- und Genußmittel, Bd. 72, 1936, S. 310, — Giftwirkung und Nachweis von Metallphosphiden.

färbt. Jetzt erst begann eine kräftige Hellgelbfärbung des Reagenzstreifens.

2. *Versuch:* 3 mg Zinkphosphid wurden mit 25 ccm 15%iger Schwefelsäure versetzt. 2 Minuten nach Beginn der Wasserstoffentwicklung begann schon die Gelbfärbung des Reagenzpapiers, die sich nach 3 Minuten als kräftige Orangefärbung zeigte. Der Phosphorwasserstoff wird, wie hiermit erwiesen, also von Bleiazetat nicht zurückgehalten, wahrscheinlich auch nicht gehindert.

3. *Versuch:* a) Etwa 15 g eines 4 Wochen alten Fleisches vermochten durch ihre Verwesungsgase nach 1 Stunde den Bleiazetatmullstreifen nicht zu durchdringen. Nur bis zur Hälfte war Schwärzung eingetreten, der Reagenzstreifen blieb ungefärbt.

b) Derselbe Versuch ohne Absorptionsschicht verursachte Gelbfärbung innerhalb von 2 Minuten.

Nun sollte der nächste Versuch den Nachweis von Phosphorwasserstoff bei Gegenwart von Verwesungsgasen zeigen.

4. *Versuch:* Zu 15 g 4 Wochen altem Fleisch wurden 3 mg Zinkphosphid hinzugefügt. Nach 2 Minuten begann die Orangefärbung des Reagenzpapiers, während die Mullschicht erst nach 10 Minuten im unteren Teil etwa 1 cm hoch schwarz gefärbt war.

Nach diesen Ergebnissen kann einwandrei festgestellt werden, daß durch Bleiazetat der Schwefelwasserstoff bezw. die Verwesungsgase im Laufe des Versuchs vollständig ausgeschaltet werden und der Phosphorwasserstoff gereinigt und ungehindert nachgewiesen werden kann.

Außer Phosphorwasserstoff gibt nach H. H. Weber, l. c. Arsenwasserstoff eine Reaktion, und zwar mit brauner Farbe. In mehreren Testversuche nach bisheriger Anordnung in Gegenwart von Schwefelwasserstoff wurde durch Reduktion von 1 mg arseniger Säure in saurer Lösung keine Braunfärbung des Quecksilbercadmiumjodid-Streifens erzielt, da das Arsen durch den Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wird und so schwer reduzierbar ist. Ebeno konnte in verwestem Fleisch 1 mg arsenige Säure nicht mehr durch Braunfärbung des Reagenzes nachgewiesen werden.

Bei diesen Ergebnissen muß noch einmal auf die Versuchsordnung hingewiesen werden. Das Nichtreagieren bezw. langsame Reagieren des Arsens hängt 1. von einem Überschuß an Schwefelwasserstoff und

2. von der geringen Reduktionswirkung des verwendeten einzelnen Zinkplättchens ab. Wie oben erwähnt ist ja keine Reduktionswirkung durch den nascierenden Wasserstoff beabsichtigt, sondern dieser soll nur den durch Zersetzung frei gewordenen Phosphorwasserstoff nach oben spülen.

Bei Anwendung von 5 mg arseniger Säure in wässeriger Lösung ohne Zusatz von Schwefelwasserstoff wurde dagegen nach 5 Minuten eine Braunfärbung des Reagenzpapiers hervorgerufen.

Bei einer frischen Vergiftung von verwestem Fleisch mit je 3 mg Zinkphosphid und arseniger Säure nebeneinander wurde zuerst eine Hellorangefärbung des Reagenzes nach 2 Minuten, nach etwa 5 Minuten erst eine Braunfärbung festgestellt. Die braune Färbung des Reagenzpapiers durch Arsenwasserstoff ist gegenüber der Orangefärbung des Phosphorwasserstoffes eindeutig zu unterscheiden. Im Hinblick auf das langsamere Reagieren des Arsenwasserstoffes in der Versuchsordnung können beide Färbungen als spezifisch verwertet werden, auch wenn Phosphid neben Arsen in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist. Will man aber nur Phosphorwasserstoff nachweisen, so besteht noch die Möglichkeit, durch Zusatz von Schwefelwasserstoff im Überschuß die Reaktion des Arsenwasserstoffes weitgehendst zu hindern.

Um die Empfindlichkeit des Verfahrens, der forensischen Wirklichkeit angenähert, zu prüfen, wurde ein vor 18 Wochen mit Zinkphosphid vergiftetes Hackfleisch untersucht.

1. Versuch: 15 g Hackfleisch mit etwa 5 mg Zinkphosphid. Nach 3 Minuten begann die Schwarzfärbung der Bleiazetatschicht. Nach 10 Minuten begann eine Gelbfärbung des Reagenzpapiers, die nach 15 Minuten deutlich als Orangefärbung der Spitzen zu erkennen war.

2. Versuch: 30 g Hackfleisch mit 1 mg Zinkphosphid. Nach 12 Minuten begann ein schwach gelber Anflug der Reagenzpapierspitzen, der sich nach 20—25 Minuten deutlich zur Orangefärbung vertiefte. *Blindversuch:* 30 g verwestes Fleisch zeigte nach 45 Minuten noch keinerlei Farbveränderung des Reagenzpapiers.

Diese Versuche zeigen eine Empfindlichkeit, die das Verfahren mit seiner Spezifität und Einfachheit als Vorprobe auf Phosphidvergiftungen auch bei Anwesenheit von Arsen bedeutsam macht.

Mikroskopischer Nachweis der Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumphosphat.

Abschließend sei noch auf einen Versuch eingegangen, der im Gegensatz zu der Feigl'schen Benzidin- Phosphor-Molybdänsäureprobe wirklich eine für unsere Zwecke genügend große Empfindlichkeit aufwies. Es handelt sich hier um den allgemein bekannten Nachweis der Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumphosphat, $Mg \cdot NH_4 \cdot PO_4 + 6\ H_2O$. Im Chemikerkalender ist die Empfindlichkeit des Nachweises mit einer Erfassungsgrenze von 0,02 γ für Phosphorsäure angegeben. Unsere folgenden Versuche zeigen den ausgezeichneten, präzisen Nachweis winziger Mengen von Zinkphosphid, die lange Zeit in verwestem Fleisch, mit diesem innig verrieben, gelagert hatten.

Die Säurezersetzung machte hierbei wie üblich Phosphorwasserstoff frei, der in Silbernitratlösung aufgefangen, mit Königswasser oxydiert, als Magnesium-Ammoniumphosphat eindeutig nachgewiesen werden konnte. Wir fanden als typische Kristallformen Kreuze. Sterne und Scheren.

Dasselbe traf für den Nachweis nach der Reduktion desselben vergifteten Fleisches mit Zink und Schwefelsäure zu. Leider zeigte hier ein Blindversuch, daß das Zink tatsächlich eine gleiche, wenn auch schwache Phosphatreaktion, ergab. Es wurde Merck's reinstes Zink für forensische Zwecke benutzt, das in seiner Analysenangabe „Schwefel, Phosphor usw. (als S)" mit nur 0,00009% Gehalt verzeichnet hat. Die Empfindlichkeit des Nachweises ist für die Verwendung dieses Zinks also zu groß. Auf Anfrage teilte die Firma Merck mit, daß ein reineres Zink nicht zur Verfügung gestellt werden könne. Es müßte nun die Selbstherstellung eines absolut phosphorfreien Zinks vorgenommen werden, wofür uns leider keine Zeit mehr zur Verfügung stand.

Testversuch:

0,5 mg Zinkphosphid wurden durch Säure zersetzt und der Phosphorwasserstoff wie üblich in Silbernitratlösung aufgefangen. Quecksilber-2-Chloridlösung erwies sich als Vorlage ungeeignet, da das Quecksilber bei der späteren Kristallisation durch Präzipitatbildung mit Ammoniak störend wirkt. Der mit Königswasser behandelte und eingedampfte sehr kleine Niederschlag wurde mit wenigen Tropfen

Wasser unter Erwärmung aufgeommen. Mit einer Kapillare wurde ein kleiner Tropfen davon auf einen Objektträger mit je einem Kriställchen Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid versetzt. Nach Zufügung eines kleinen Tropfens 20%igen Ammoniaks setzte bald die Kristallisation ein, die unter dem Mikroskop einwandfrei als Magnesiumammoniumphosphat identifiziert werden konnte.

Ein gleich großer Tropfen reagierte nach der Benzidinprobe von Feigl negativ. 4 solcher Tropfen blieben danach gleichfalls negativ.

Hauptversuch:

Etwa 0,5 mg Zinkphosphid in vor 19 Wochen vergiftetem Fleisch wurden wie üblich behandelt: 1. durch Säurezersetzung, 2. durch Reduktion. Die Absorptionsflüssigkeit in der Vorlage bestand aus 3%iger Silbernitratlösung.

1. Die Silberphosphidabscheidung ergab nach obiger Behandlung positiv Kristalle von Ammonium-Magnesiumphosphat.
2. Während der 72stündigen Reduktion des Fleisches wurde einmal die Vorlage gewechselt, da sich in dieser Zeit viel metallisches Silber abgeschieden hatte. Die vereinigten, mit Königswasser behandelten Filtrationsrückstände der Silbernitratlösung wurden nach dem Eindampfen zur Kristallisation behandelt. Das langsame Erscheinen der Kristalle ließ auf kleine Konzentration der Phosphatlösung schließen.

   Die Kristalle waren sehr klein, ihre Formen zeigten Kreuze, Sterne und Scheren.

Blindversuch:

50 g reinstes Zink, Merck, wurden in Schwefelsäure gelöst, der sich entwickelnde Wasserstoff wurde in der üblichen Apparatur durch Silbernitratlösung geleitet und die eintretenden Ausscheidungen mit Königswasser oxydiert. Der Rückstand des Königswassers ergab nach bisheriger Methode sehr kleine Mengen von Magnesium-Ammonphosphatkristallen.

Alle anderen verwendeten Reagenzien erwiesen sich als phosphorfrei.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Wintersemester 1935/36 bis zum Wintersemester 1937/38 am Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie der Universität Würzburg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. F. v. Bruchhausen
für sein großes Entgegenkommen und sein wohlwollendes Interesse auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Professor Dr. Steidle vom Pharmakologischen Institut Würzburg danke ich für das mit gütigst zur Verfügung gestellte forensische Material.

Lebenslauf.

Am 20. Oktober 1907 wurde ich, Wendelin Trabandt, als dritter und jüngster Sohn des Postmeisters Otto Trabandt in Podelzig, Kreis Lebus, geboren. Ostern 1918 trat ich in das Friedrichsgymnasium in Frankfurt/Oder ein, an dessen realgymnasialer Abteilung ich Ostern 1927 die Reifeprüfung bestand.

Am 1. April 1927 begann ich die Lehrzeit als Apothekerpraktikant in Lebus/Oder und bestand im Frühjahr 1929 in Frankfurt/Oder das Pharmazeutische Vorexamen. Als Apothekerassistent war ich im vorgeschriebenen praktischen Jahr vor dem Studium in der Hansa-Apotheke in Danzig-Langfuhr tätig.

Von 1930—1932 studierte ich in Würzburg Pharmazie und legte dort am 7. Mai 1932 die Staatsprüfung ab.

Nach 3-monatiger Arbeitslosigkeit bekam ich am 15. September 1932 in Züllichau/Mark in der Rats-Apotheke eine feste Anstellung als Kandidat. Diese gab ich im Januar 1934 auf, da ich meinen Beruf als angestellter Apotheker nicht mehr mit den Pflichten eines SA-Führers aus zeitlichen Gründen vereinbaren konnte. Vom 15. Januar 1934 war ich dann bis 1. März 1935 hauptamtlicher Adjutant der SA-Standarte 8, Frankfurt/Oder.

Am 1. April 1935 begann ich in Würzburg das Studium der angewandten Chemie und der Nahrungsmittel-Chemie.

Würzburg im Januar 1938.